ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

156. BAND, 2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben September 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Arnold Weissberger und *Julius Högen*, Die Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Diazoessigester in Kohlenwasserstoffen und ihre Beeinflussung durch Zusätze. I. Über die Wirkung von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 8. 31.)

K. Bennewitz und *W. Schieferdecker*, Zur Kinetik der Gaselektrode. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 8. 31.)

M. Andauer und *E. Lange*, Über Zusammenhänge von Galvanipotential, Voltapotential und potentialbestimmender Ionenadsorption. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 8. 31.)

Satyaprasad Roychoudhury und *Inanendra Nath Mukherjee*, Über aktivierte Kohle. (Eingegangen am 20. 8. 31.)

Günther Schiemann, Der refraktometrische Wert des Fluors in organischen Verbindungen. (Eingegangen am 18. 8. 31.)

Max Ulmann, Über die Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation. I. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 31.)

Erik Larsson und *Birger Adell*, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. I. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in den Lösungen einiger Alkali- und Erdalkalichloride. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 31.)

Erik Larsson und *Birger Adell*, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. II. Die Dissoziationskonstanten einiger Fettsäuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen. (Eingegangen am 18. 8. 31.)

P. A. Thiessen und *E. Triebel*, Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 31.)

P. A. Thiessen und *R. Spychalski*, Anordnung der Moleküle in Seifenmicellen. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 31.)

P. A. Thiessen, Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 8. 31.)

Fortsetzung s. Umschlagseite.

Über die Hydrate des Pentaphenylchromhydroxyds.

Von

Fr. Hein und W. Retter.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 31.)

Es werden die Dampfdruckisothermen der Hydrate des Pentaphenylchromhydroxyds bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und daraus die Bildungswärmen derselben berechnet.

Unter den Phenylchromverbindungen[1]) beansprucht das Pentaphenylchromhydroxyd in erster Linie das Interesse: einmal wegen seiner ausgesprochen basischen Eigenschaften, dann im Hinblick auf die abnorme Salzbildung unter Übergang in Tetraphenylchromsalze, die Wasserstoff in besonderer Bindung enthalten, und nicht zuletzt bezüglich seiner Hydrate, von denen bisher zwei beschrieben werden konnten, nämlich das Tetrahydrat $(C_6H_5)_5 \cdot CrOH \cdot 4\,H_2O$ und das Dihydrat $(C_6H_5)_5 \cdot CrOH \cdot 2\,H_2O$.

Das Tetrahydrat stellt die Form dar, in der die Base gewöhnlich isoliert wird und fällt vor allem durch seine rotorange Farbe auf, die ebenso wie die meist dünnblättrige Beschaffenheit der vielfach goldschimmernden Kristalle sehr an Helianthin erinnert. Luftfeucht enthält dieses Präparat fast immer ein wenig mehr Wasser als 4 Mol entspricht. Über Kalilauge bestimmter Konzentration (30% ig) verliert sich dieser Überschuss. Das Überschusswasser — $^1/_4$ bis $^1/_3$ Mol — variiert in seiner Menge mit den Milieubedingungen und scheint nach allem zeolithisch gebunden zu sein.

Wie schon seinerzeit erwähnt, verliert das Tetrahydrat über Chlorcalcium 2 Mol Kristallwasser und geht dabei in das etwas dunkler farbige Dihydrat über. Dieses verwandelt sich in feuchter Umgebung rasch wieder in das Tetrahydrat. Es ist allgemein weniger beständig als dieses. Wie zu erwarten, verliert es aber seine beiden Kristallwassermoleküle schwerer, und zwar erst über Phosphorpentoxyd. Schwefelsäure entwässert zwar auch zur Anhydrobase, doch dauert es da länger. Lässt man übrigens das Dihydrat längere Zeit über

[1]) Vgl. z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1905; 2708 und 2727. 1921.

Chlorcalcium stehen, so lagert es sich allmählich in eine andere Form um, die viel leichter, z. B. bereits über Chlorcalcium, selbst den Rest des Wassers abgibt.

Der Übergang in die Anhydrobase ist mit einem starken Farbwechsel (nach Olivbraun) verbunden und deutet eine auch in anderer Weise erkenntliche Konstitutionsänderung an:

$$[(C_6H_5)_5 \cdot Cr(OH_2)_2]OH \rightarrow [(C_6H_5)_5 \cdot CrOH] + 2H_2O.$$

Unter anderem ist das wasserfreie Präparat glatt chloroformlöslich, während die Hydrate nur wenig sich in diesem Medium auflösen. Ausserdem ist die Anhydrobase viel unbeständiger.

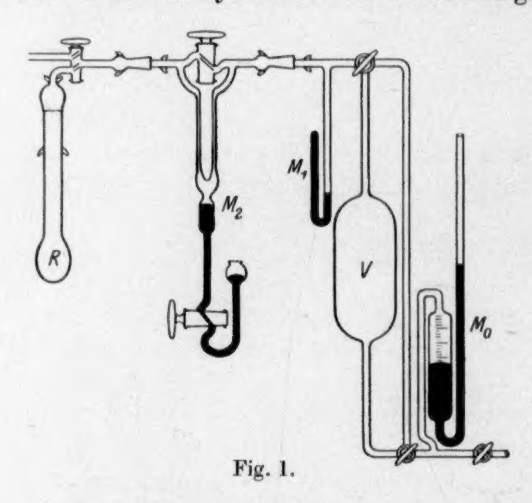


Fig. 1.

Wasser bzw. Wasserdampf (z. B. feuchte Atmosphäre) führen auch hier wieder zum Tetrahydrat zurück.

Die geschilderten Verhältnisse legten nun das Studium der energetischen Beziehungen der genannten Hydrate nahe, um so einen Einblick in die Affinität derselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck schien uns das Studium der Dampfdrucke lohnend.

Wir führten die Messungen in einem Tensieudiometer[1]) bei stehender Gestalt aus, das ausser dem üblichen Manometer der bequemeren Ablesung halber noch ein Kurzschenkelmanometer M_1 und ein Ölmanometer M_2 nach SCHOTTKY[2]) zwecks Messung der kleineren Drucke trug (siehe Fig. 1). Als Ölfüllung wurde Nonylsäure benutzt,

[1]) Vgl. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. Ch. **114**, 161. 1920. [2]) SCHOTTKY, Z. physikal. Ch. **64**, 434. 1908.

von der nach entsprechender Reinigung 15·2 mm 1 mm Quecksilber druckäquivalent waren[1]). Das Reaktionsgefäss tauchte in einen Thermostaten, in dem die verschiedenen Temperaturen auf $^1/_{10}$° genau eingestellt werden konnten. Eine Temperierung der übrigen Apparatteile war unnötig, da der gemessene Höchstdruck nicht über 13 mm hinausging und somit der der herrschenden Zimmertemperatur (20°) zugehörige Wasserdampfdruck (17·5 mm) bei weitem nicht erreicht bzw. überschritten wurde.

Die Base war frisch präpariert worden und wurde über 30 % iger Kalilauge im Vakuum bei 0° bis 5° aufbewahrt. Nach dem Einbringen der abgewogenen Proben in das Reaktionsgefäss *R* wurde dieses zunächst mit seinem unteren erweiterten Ansatz, in dem sich das Präparat befand, tief gekühlt (Alkohol—Kohlensäure) und darauf die gesamte Apparatur bis auf etwa $^1/_{1000}$ mm ausgepumpt. Hierbei wurde ein Pumpenaggregat verwandt, das für die Erzeugung des Vorvakuums eine Ölpumpe, für das Hochvakuum eine Quarzquecksilberdampfstrahlpumpe (von Hanff und Buest) enthielt. Nach dem Evakuieren wurde die Substanz allmählich auf die Versuchstemperatur gebracht, wobei sich die jeweiligen Dampfdrucke verhältnismässig rasch, durchschnittlich in 15 bis 30 Minuten, einstellten. Zur Sicherheit wurden aber die Einstellzeiten meist erheblich länger gewählt und insbesondere waren wir bei den ersten Versuchen darauf bedacht, wenn im Verlauf des Abbaus sich ein erheblicherer Druckabstieg ankündigte.

Die Präparate, die für die Untersuchung der Drucke des Tetrahydrats benutzt wurden, zersetzten sich nach dem Abbau zum Dihydrat sehr bald, wobei unter anderem Diphenyl abgespalten wurde. Aus diesem Grunde wurde für die durchgehenden Messungen am Dihydrat dieses unmittelbar vorher aus dem Tetrahydrat über Chlorcalcium im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Der Abbau war dann tensimetrisch praktisch bis zur Anhydrobase durchführbar.

Bei den unter 6 mm liegenden Drucken wurde das Ölmanometer M_2 durch Schliessen des oberen Verbindungssteges eingeschaltet. Zur Ermittlung der abgepumpten H_2O-Mengen wurde nach Erreichung des jeweiligen Gleichgewichtsdruckes das Gefäss *V*, dessen Volumen ebenso wie das der anderen abgrenzbaren Teilräume vorher mittels

[1]) Vgl. Drucker, Jimeno und Kangro, Z. physikal. Ch. 90, 513. 1915.

eines geeichten, in der Figur nicht mitgezeichneten Zusatzvolumens V_0 gemäss der Beziehung

$$V_x = \frac{V_0 \cdot p_1 - (V_0 + \varepsilon)\, p_2}{p_2}$$

ermittelt worden war, einschliesslich der Manometerräume bis auf Hochvakuum gebracht[1]). Aus dem jeweiligen Druck, der zugehörigen Temperatur (20°) und dem Volumenwert wurde dann die abgepumpte Wassermenge in bekannter Weise berechnet.

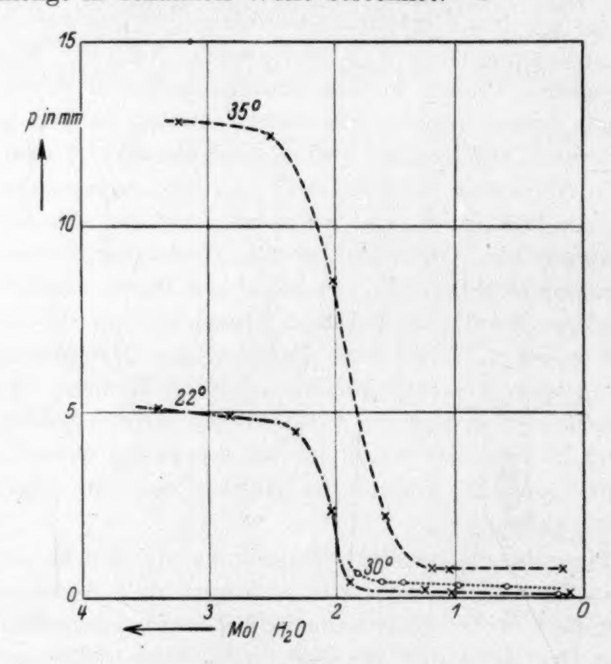


Fig. 2.

Die Messungsergebnisse sind in dem beistehenden Diagramm zusammengefasst. Man erkennt deutlich den stufenförmigen Verlauf der Isothermen, wie er von vielen Hydraten usw. her bekannt ist und sieht zugleich, wie stark beim Übergang vom Tetra- zum Dihydrat die Drucke absinken. Dies steht vollauf in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen über die verschieden leichte Wasserabgabe

[1]) Reaktionsraum $v_R = 181{\cdot}7$ cm³, Manometerräume + $V = 1039{\cdot}4$ cm³. ε ist der Raum, der der in den Manometern im Vergleich zum Nullstand verdrängten Menge Quecksilber entspricht.

der beiden Hydrate. Aus den graphisch interpolierten Drucken der Abbauetappen mittlerer Zusammensetzung (mittlerer Wassergehalt 3 bzw. 1 Mol H_2O) berechneten wir dann mittels der VAN 'T HOFFschen Reaktionsisochore

$$Q = -R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{T_1 - T_2}$$

die zugehörigen Bildungswärmen.

Bildungswärmen der Pentaphenylchromhydroxydhydrate.

	p_1 mm	p_2 mm	T_1 Grad	T_2 Grad	Q (H_2O gasförmig) kcal
1. Tetrahydrat aus Dihydrat	4·9	12·8	295	308	13·4
2. Dihydrat aus Anhydrobase	0·15	0·80	295	308	23·4
	0·15	0·43	295	303	23·5

Die Berechnung nach der NERNSTschen Näherungsgleichung $Q = -(\log p - 1{\cdot}75 \log T - 3{\cdot}6) \cdot 4{\cdot}57\, T$ ergab nur für die Bildung des Tetrahydrates Werte (13·7 kcal), die mit dem obigen befriedigend übereinstimmen. Sämtliche Q-Werte sind bezogen auf Hydratbildung aus Wasserdampf. Bei Bezugnahme auf flüssiges Wasser von Zimmertemperatur[1]) resultieren die Werte 2·9 kcal pro Mol Tetrahydrat und 13 kcal pro Mol (Dihydrat). Das bedeutet, dass bei der Entstehung des Dihydrates aus dem wasserfreien Pentaphenylchromhydroxyd und Wasser 2 · 13 kcal und beim Übergang desselben in das Tetrahydrat noch weitere 2 · 2·9 kcal, insgesamt also 31·8 kcal frei werden. Die Hydratation der Base ist demnach eine stark exotherme Reaktion und man begreift, dass dabei so tiefgreifende Vorgänge wie Konstitutionsänderungen im Spiele sind.

Zum Schluss sei der Vereinigung der Förderer und Freunde an der Universität Leipzig auch an dieser Stelle für die Bereitstellung von Mitteln bestens gedankt.

Ebenso danken wir der Liebiggesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für die Gewährung eines Stipendiums.

[1]) Verdampfungswärme bei 20° 10·5 kcal (SMITH, LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl.).

Über ein Manometer zur Messung niederer Drucke leichtkondensierbarer Gase.

Von

T. G. Pearson [1]).

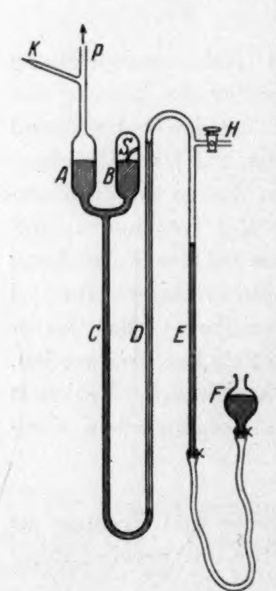
(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 31.)

Es wird ein Manometer für leicht kondensierbare Gase beschrieben, mit dem Drucke auf 0·005 mm genau gemessen werden.

Im folgenden wird ein Manometer beschrieben, das gestattet niedrige Drucke von leichtkondensierbaren Gasen schnell und ziemlich genau zu messen. Das MacLeod-Manometer ist hierfür ohne weiteres nicht geeignet. Drucker, Jimeno und Kangro [2]) haben allerdings gezeigt, dass es für diesen Zweck brauchbar gemacht werden kann und haben auch andere Manometerkonstruktionen hierfür verwenden können. Vielleicht kann aber neben den dort beschriebenen und erwähnten Anordnungen auch die vorliegende gelegentlich von Nutzen sein. Das Manometer wurde in einer gleichzeitig eingesandten Arbeit über Entladung durch Wasserdampf bei niedrigem Druck verwandt. Es misst das Volumen, um welches sich die Quecksilberoberfläche eines gewöhnlichen Manometers infolge einer Druckänderung verschiebt. Zu diesem Zwecke steht das weite Rohr eines gewöhnlichen Quecksilbermanometers in Verbindung mit einer engen Kapillare. Die Verschiebung des Quecksilbers im weiten Rohr wird auf das Quecksilber im Kapillarrohr übertragen und lässt sich dort aus der Grösse der Verschiebung leicht messen. Wie aus dem folgenden hervorgeht, verhalten sich die Grössen der Verschiebungen



[1]) Earl Grey Memorial Fellow of the University of Durham. [2]) Drucker, Jimeno und Kangro, Z. physikal. Ch. 90, 513. 1915.

im weiten und im engen Rohr zueinander wie die Quadrate der Querschnitte der beiden Rohre. In unserem Falle betrug das Verhältnis der Quecksilberverschiebungen 1:177·4.

Die Wirkungsweise des Manometers ist aus der Figur ersichtlich: Zwei Röhren *A* und *B* vom Durchmesser 26·40 mm sind verbunden mit einer dritten engeren Röhre *C*, die ihrerseits in ein Kapillarrohr *D* vom Durchmesser 1·98 mm und anschliessend in ein weiteres Rohr *E* übergeht. Das Rohr *E* ist durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberniveaugefäss *F* verbunden.

Nach gründlicher Reinigung wird an dem seitlichen Stück *K* ein Tropftrichter angeschmolzen, der reines, trockenes und warmes Quecksilber enthält. Das Vorratsgefäss *F* wird dann mit Quecksilber gefüllt und gesenkt. Das Manometer wird dann gut ausgeheizt und von *P* her ausgepumpt und aus dem Tropftrichter Quecksilber zur Füllung der Röhren *C* und *D* hineingelassen. Daraufhin wird durch den Hahn *H* Luft in die Apparatur gelassen bis das Quecksilber in *D* beinahe aus der Kapillare hinausgedrückt ist. Nun wird weiter Quecksilber hinzugegeben bis die Oberfläche in *B* gerade die Glasspitze *S* berührt. Diese Spitze dient zur Reproduzierung der genauen Lage des Quecksilbermeniscus bei der Manometerablesung.

Der Druck bei *P* kann auf folgende Weise bestimmt werden. Er erzeugt eine Höhendifferenz in den Quecksilberröhren *A* und *B*. Durch Heben oder Senken des Niveaugefässes *F* kann man beide Quecksilbermeniscen in *A* und *B* im gleichen Sinne verschieben. Bei der Ablesung wird der Meniscus in *B* immer auf *S* eingestellt. Verschiedenen Drucken bei *P* entspricht also eine verschiedene Lage des Quecksilbermeniscus in *A* und folglich auch eine verschiedene Lage in *D*. Die Verschiebung des Quecksilbermeniscus in *D* wird nun an einer Skala abgelesen.

Die einfachste Methode, das Instrument zu kalibrieren, besteht darin, aus dem bekannten Durchmesser des Rohres *A* und des Rohres *D* die Werte für die Skala der Kapillaren auszurechnen. Da die Genauigkeit dieses Verfahrens von der Gleichmässigkeit der Röhre abhängt, wurden zur Kontrolle Messungen mit einem MacLeod an einem unkondensierbaren Gase vorgenommen. Die Tabelle zeigt, dass mit unserem Instrument die beiden Methoden übereinstimmende Resultate geben. Die Genauigkeit der Druckmessung mit dem Instrument beträgt ±0·005 mm. Für den speziellen Zweck unserer Arbeit war diese Genauigkeit ausreichend; doch ist es zweifellos möglich, sie

noch zu steigern. Erstens bestehen wesentliche Fehlerquellen in dem Einfluss der Temperatur. Temperaturschwankungen während der Messung verändern das Quecksilbervolumen in den Röhren *A*, *B*, *C*, *D* und *E* und zweitens in der Destillation von Quecksilber von der Oberfläche *A* ins Vakuum. Beide Fehlerquellen lassen sich aber berücksichtigen.

Tabelle.

Berechnet	Beobachtet
0·103	0·102
0·345	0·340
0·506	0·501
0·755	0·757
1·090	1·100
1·343	1·341
1·757	1·759
2·126	2·125

Über die Natur der sogenannten Radiokolloide.

Von

Otto Werner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 31.)

Die vorliegende Arbeit versucht mit Hilfe der photographischen Methode von Chamié und einer Zentrifugiermethode Einblick in die Natur der sogenannten Radiokolloide zu gewinnen. Es wird an dem Beispiel des radioaktiven Bleis (*Th* B) und des radioaktiven Wismuts (*Th* C) der Nachweis erbracht, dass es sich hierbei um ein Adsorptionsphänomen handelt. Versuche über den Einfluss zugesetzter Elektrolyte lassen die Bedeutung von Ladung und Löslichkeit für die Adsorbierbarkeit der Radioelemente erkennen.

Die Frage nach der Natur der sogenannten Radiokolloide ist schon sehr alt. Die nähere Kenntnis dieser Erscheinung ist deshalb wichtig, weil durch das Vorhandensein dieser Radiokolloide ohne Kenntnis ihrer Eigentümlichkeiten eine Reihe von Untersuchungen radioaktiver Stoffe in Lösungen häufig beeinträchtigt wird, und weil darüber hinaus diese Kenntnis uns neue Einblicke, z. B. in den Verteilungszustand geringer Substanzmengen in Lösung gestattet.

Die über diesen Gegenstand im Laufe der Jahre ausgeführten Untersuchungen haben zwar im einzelnen mancherlei wertvolles Material beigesteuert, vermochten aber eine befriedigende Erklärung für den Gesamtkomplex der Erscheinung bisher nicht zu geben.

Nach einer grösseren Zahl älterer Arbeiten[1]) (auf die zum Teil weiter unten noch näher eingegangen werden soll) erhielt das Problem der Radiokolloide vor einigen Jahren neue Anregung durch eine zunächst scheinbar nicht unmittelbar damit in Zusammenhang

---

[1]) Es seien hier unter anderem genannt die Arbeiten von F. Paneth, Mitt. Inst. Radiumforschg. Wien, Nr. 47 und 55, 1913. T. Godlewski, Koll. Z. 14, 229. 1914. G. v. Hevesy, Mitt. Inst. Radiumforschg. Wien, Nr. 115, 1918.

stehende Arbeit von C. CHAMIÉ[1]). CHAMIÉ machte die Beobachtung, dass eine grosse Zahl von radioaktiven Substanzen, die in gasförmigem Zustand oder als Amalgam oder in Lösung mit einer photographischen Platte in Berührung gebracht wurden, auf dieser nicht eine homogene Schwärzung hervorrufen, sondern vielmehr Diskontinuitäten hinsichtlich der Verteilung der radioaktiven Materie erkennen liessen. CHAMIÉ sprach die Vermutung aus, dass die beobachtete Erscheinung generell, d. h. für alle radioaktiven Substanzen charakteristisch sei.

Demgegenüber konnten O. HAHN und O. WERNER[2]) in einer vorläufigen Mitteilung zeigen, dass, soweit die wässerigen Lösungen in Frage kommen, der ausschlaggebende Faktor in der von CHAMIÉ beobachteten Erscheinung die Hydrolysierbarkeit bzw. die Schwerlöslichkeit der betreffenden radioaktiven Substanzen sei. Hiermit war die Verknüpfung des CHAMIÉ-Effekts mit der Frage nach der Natur der Radiokolloide gegeben. In der Folge versuchten dann BLAU und RONA[3]) und CHAMIÉ und GUILLOT[4]) teils durch Verwendung des CHAMIÉ-Effekts, teils durch Anwendung der inzwischen hinzugekommenen Zentrifugiermethode näheren Einblick in die Chemie des Poloniums zu gewinnen, indem sie die genannten Methoden zur Auffindung schwerlöslicher Poloniumverbindungen heranzogen.

Die vorliegende Arbeit geht aus von den in der Mitteilung von O. HAHN und O. WERNER gewonnenen Erkenntnissen und versucht darüber hinaus, das Gesamtproblem der Radiokolloide von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu behandeln. Die Untersuchungen wurden an *Th*B und *Th*C, d. h. an den radioaktiven Isotopen des Bleis und des Wismuts in wässeriger Lösung ausgeführt. In einem Falle wurde auch das *Th*X, welches mit dem Radium isotop ist, herangezogen. Unsere Aussagen beziehen sich daher nur auf diese Substanzen und den gelösten Zustand, doch lassen sich die erhaltenen Resultate entsprechend auch auf die Lösungen anderer radioaktiver Substanzen, insbesondere auf das häufig untersuchte Polonium übertragen. Als experimentelle Hilfsmittel dienen dabei teils die photographische Methode von CHAMIÉ, teils eine für den vorliegenden Zweck geeignet ausgestaltete Zentrifugiermethode[5]).

---

[1]) C. CHAMIÉ, J. Physique Rad. **10**, 44. 1929. [2]) O. HAHN und O. WERNER, Naturw. **17**, 961. 1929. [3]) M. BLAU und E. RONA, Ber. Wien. Akad. (2a) **139**, 275. 1930. [4]) C. CHAMIÉ und M. GUILLOT, C. r. **190**, 1187. 1930. [5]) Vgl. hierzu auch E. L. HARRINGTON, Phil. Mag. **6**, 683. 1928 und HARRINGTON und GRATIAS, Phil. Mag. **11**, 285. 1931.

I. Teil.

Einfluss der Löslichkeit.

Bereits G. v. HEVESY[1]) hatte darauf hingewiesen, dass die leichte Hydrolysierbarkeit, d. h. die Neigung zur Bildung schwerlöslicher Hydrolysenprodukte bei dem Wismutisotop *Th*C in ursächlichem Zusammenhang mit seinem kolloidartigen Verhalten steht.

Andererseits ist bekannt, dass die Halogenide des Radiums und natürlich auch die des ihm isotopen *Th*X in verdünnten Lösungen sehr leicht lösliche Substanzen sind. War also der vorausgesetzte Einfluss der Schwerlöslichkeit tatsächlich massgebend für die Entstehung der Radiokolloide, so mussten Lösungen von *Th*C einerseits und *Th*X-Halogenid andererseits charakteristische Unterschiede zeigen.

Dieses gegensätzliche Verhalten von *Th*C und *Th*X lässt sich besonders sinnfällig nach der photographischen Methode von CHAMIÉ

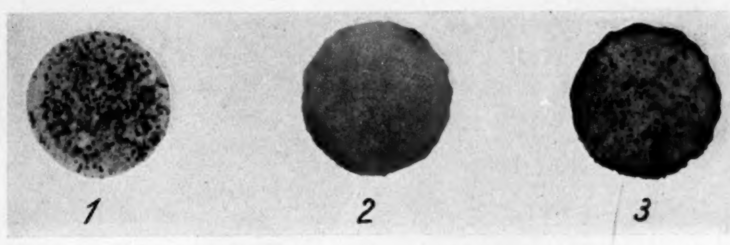


Fig. 1. Ausbleiben der Gruppenbildung bei *Th* X.

demonstrieren. Man geht dabei derart vor, dass man einen Tropfen der aktiven Lösung[2]) auf die durch ein sehr dünnes Glimmerblättchen vor der direkten Einwirkung der Flüssigkeit geschützte photographische Platte bringt, und diese nach einiger Zeit entwickelt. Man erhält dann auf einem leicht diffus geschwärzten Untergrund eine grosse Zahl von bereits mit blossem Auge sichtbaren Punkten. Die vorstehenden Figuren lassen das unterschiedliche Verhalten von *Th*X und *Th*C deutlich erkennen.

Nr. 1 ist eine neutrale Lösung von *Th*C (Wismut), Nr. 2 eine $^1/_{300}$ norm. salzsaure Lösung von *Th*X (Radium), untersucht $^1/_2$ Stunde

[1]) G. v. HEVESY, loc. cit. [2]) Die aktive Lösung wird hergestellt, indem man den aktiven Niederschlag von dem als Auffänger dienenden *Pt*-Blech mit verdünnter Säure ablöst. Diese Lösung wird zur Trockne eingedampft und danach mit Wasser bzw. mit der zu untersuchenden Reagensflüssigkeit durch kurzes Erhitzen wieder aufgenommen.

nach der Abtrennung von *Rdth*, Nr. 3 zeigt dieselbe Lösung etwa 12 Stunden nach der Abtrennung. Nr. 1 zeigt starke Gruppenbildung, Nr. 2 dagegen keinerlei Gruppen. In Nr. 3 endlich sehen wir wiederum deutlich das Auftreten von Gruppen infolge der Nachbildung von *Th*B und *Th*C aus dem *Th*X. Aus dem Experiment ist zu schliessen, dass es radioaktive Substanzen gibt, die die Erscheinung der Gruppenbildung zeigen, und dass es andere gibt, die die Erscheinung der Gruppenbildung nicht zeigen, dass also die Gruppenbildung keineswegs, wie etwa HARRINGTON[1]) vermutete, mit dem Vorhandensein der radioaktiven Strahlung in ursächlichem Zusammenhang steht. Massgebend hierfür erscheint vielmehr oder minder grosse Löslichkeit der betreffenden chemischen Individuen.

Als entscheidend für das Auftreten der Gruppenbildung bei *Th*C wurde die Bildung schwerlöslicher Hydrolysenprodukte angenommen.

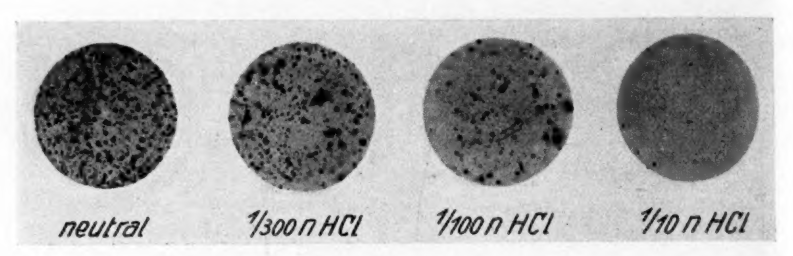


Fig. 2.
Änderung der Gruppenbildung bei *Th*C (Wismut) mit der Säurekonzentration.

Gelingt es durch geeignete Zusätze die Hydrolyse zu verhindern oder zurückzudrängen, so muss hier ebenfalls die Gruppenbildung verschwinden. Die vorstehenden Figuren geben Versuche wieder, bei denen die Hydrolyse der *Th*C-Lösungen und damit die Gruppenbildung durch Säurezusatz vermindert worden ist.

Schliesslich ist bekannt, dass Wismutoxychlorid mit Alkalihalogeniden und mit gewissen organischen Substanzen, wie z. B. Mannit, leicht lösliche Komplexsalze bildet. Die beiden folgenden Figuren zeigen, dass es auch unter diesen Umständen, d. h. durch Zusatz von Natriumchlorid[2]) und Mannit gelingt, die Gruppenbildung zum Verschwinden zu bringen.

---

[1]) E. L. HARRINGTON, Phil. Mag. **6**, 683. 1928. [2]) Ähnlich wie Natriumchlorid wirkt z. B. auch Magnesiumchlorid.

Die vorstehend geschilderten zunächst qualitativen Versuche lassen eindeutig erkennen, dass die Schwerlöslichkeit der radioaktiven Verbindungen von entscheidendem Einfluss auf die Gruppenbildung in Lösung ist. Die folgenden quantitativen Untersuchungen nach der Zentrifugiermethode sind nun der Frage gewidmet, ob für die Entstehung der Radiokolloide die Schwerlöslichkeit allein massgebend ist oder ob hierbei noch andere Faktoren zu berücksichtigen sind.

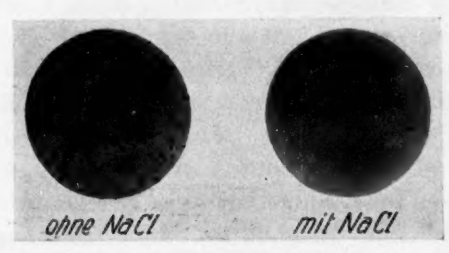


Fig. 3. Beeinflussung der Löslichkeit durch Komplexbildung.

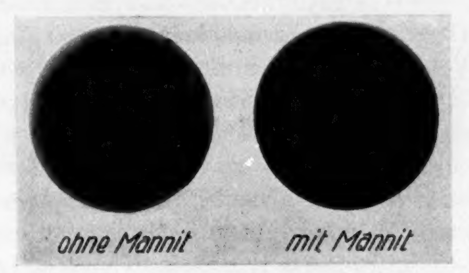


Fig. 4. Beeinflussung der Löslichkeit durch Komplexbildung.

II. Teil.

Die Bedeutung von Verunreinigungen für die Entstehung der Radiokolloide.

Der Nachteil der photographischen Methode, insbesondere in ihrer Anwendung auf zusammengesetzte Systeme wie *Th*B und *Th*C liegt darin, dass man wohl eine Gruppenbildung konstatieren kann, dass man jedoch nicht in der Lage ist anzugeben, bis zu welchem Grade sich der eine oder andere Bestandteil des Systems an der Kolloidbildung beteiligt. Hier setzt die Zentrifugiermethode ein, die es ermöglicht, auch in zusammengesetzten Systemen quantitativ elektroskopisch messend den Einfluss verschiedener Reagenzien auf den einen oder den anderen Bestandteil zu untersuchen.

Schon LACHS und WERTENSTEIN[1]) beobachteten 1922 in Poloniumlösungen das Auftreten von Diskontinuitäten in der Verteilung der Aktivität in der Lösung derart, dass bei längerem Stehen eine Zunahme der Aktivität in den Bodenschichten ihrer Gefässe eintrat, ähnlich wie unter der Einwirkung der Schwerkraft die gröberen Teilchen einer Suspension sich allmählich zu Boden setzen.

Durch Anwendung der Zentrifuge[2]) kann man eine vieltausendfache Verstärkung der Schwerkraftwirkung erzielen und damit die zur Phasentrennung notwendige Zeit sehr erheblich abkürzen. Das experimentelle Verfahren war im vorliegenden Falle das folgende: die zu untersuchenden Lösungen[3]) wurden eine bestimmte Zeit lang zentrifugiert. Man pipettiert dann die über dem Zentrifugat stehende Lösung ab und bestimmt die γ-Aktivität des Zentrifugats, nachdem man zuvor die Gesamt-γ-Aktivität der Lösung gemessen hat. Die Zentrifugierung geschah mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 Touren pro Minute während einer Zeitdauer von 30 Minuten. Durch Versuche war festgestellt worden, dass die Zeit von 30 Minuten genügt, um in Fällen, wo die aktiven Atomarten wirklich in abzentrifugierbarer Form vorhanden sind, diese auch grossenteils zu erfassen. Bei dem radioaktiven Wismut betrug dieser Anteil etwa 98% der bei längerer Zentrifugierdauer maximal zu erzielenden Menge. Bei dem radioaktiven Blei betrug dieser Anteil etwa 85 bis 90%. Es wurden deshalb aus praktischen Gründen nicht die maximal abscheidbaren Mengen bestimmt, sondern nur die bei gleicher Zentrifugierdauer jeweils erhaltenen Mengen miteinander verglichen, die sich ja nicht sehr von den maximalen Mengen unterscheiden. Die Zentrifugierung geschah in Zentrifugengläsern der nebenstehend gezeichneten Form. Die verwendete Flüssigkeitsmenge betrug 4 cm³. Nach Beendigung der Zentrifugierung konnte mit Hilfe eines eingeschliffenen Stopfens der Heberaufsatz in reproduzierbarer Weise aufgesetzt werden. Die

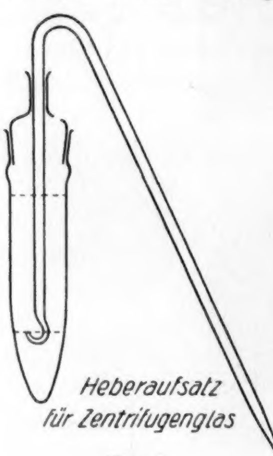


Fig. 5.

---

[1]) H. LACHS und M. WERTENSTEIN, Physikal. Z. 23, 318. 1922. [2]) HARRINGTON, CHAMIÉ und GUILLOT, loc. cit. [3]) Über die Herstellung der Lösungen vgl. Anm. 2, S. 91.

Röhrchen waren derart geeicht, dass durch den Heber jeweils 3 cm³ der Flüssigkeit abgetrennt wurden, so dass noch 1 cm³ Lösung in der Spitze zusammen mit dem Zentrifugat zurückblieb. Das umgebogene Ende des Hebers ermöglichte ein gleichmässiges Abfliessen der überstehenden Flüssigkeit und verhinderte so ein Aufwirbeln des Zentrifugates. In dem zurückbleibenden 1 cm³ Lösung war dann ausser den abzentrifugierten Mengen noch ein gewisses Quantum der nicht abzentrifugierbaren Aktivität vorhanden, welches als Korrektur in Rechnung gestellt wurde.

Zur Herstellung der Lösungen wurde stets mehrfach destilliertes Wasser verwendet. *Th*B und *Th*C wurden als aktiver Niederschlag aus *RdTh* erhalten. Dieser wurde von dem als Auffänger dienenden Platinblech mit verdünnter HNO_3 oder HCl abgelöst; je 1 oder 2 Tropfen der Lösung wurden in kleinen Bechern aus Jenaer Glas auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Nunmehr wurde reines destilliertes Wasser oder die zu untersuchenden Lösungen in die Becher gegeben, diese dann mit einem Uhrglas bedeckt und in einem Drucktopf (um ein Verdampfen des Wassers und damit erhebliche Konzentrationsänderungen zu verhindern) auf 90 bis 95° erhitzt. Die Lösungen müssen dann etwa 6 Stunden bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen *Th*B und *Th*C stehen, da durch die oben geschilderte Behandlung des mit der Säure eingedampften aktiven Niederschlages mit den verschiedenen Lösungen meist eine Störung dieses Gleichgewichtes eintritt, indem entweder vom *Th*B oder vom *Th*C weniger in Lösung geht als dem Gleichgewicht entsprechen würde.

Wir kommen nun zur Darstellung der auf diesem Wege erhaltenen Resultate. Schon der oben erwähnte Absitzeffekt und die Möglichkeit durch Zentrifugieren eine Phasentrennung zu erzielen, zeigen, dass die Teilchen einen wesentlich grösseren Durchmesser haben müssen als Einzelatome oder Ionen oder Molekeln. Lachs und Wertenstein (loc. cit.) berechneten aus Diffusionsmessungen mit Hilfe der Stokesschen Formel Teilchenradien von der Grössenordnung 10^{-6} cm. Nun reichen aber die vorhandenen absoluten Gewichtsmengen an radioaktiver Substanz keineswegs aus, um die Bildung derartig grosser Teilchen zu ermöglichen. Ebenso zeigt auch eine Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse (vgl. weiter unten) der in Frage kommenden schwer löslichen Verbindungen, dass die vorhandenen Gewichtsmengen an radioaktiver Substanz im allgemeinen nicht ausreichen, um eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes herbeizuführen. Die Bildung

von wahren Kolloiden kann demnach unter normalen Umständen bei radioaktiven Lösungen keineswegs in Frage kommen.

Nun haben aber bereits HERSZFINKEL und JEDRZEJOWSKI[1]) darauf hingewiesen, dass es bei Versuchen nach der photographischen Methode gelingt, die Gruppenbildung zum Verschwinden zu bringen, wenn man die aktiven Substanzen auf sehr sauberen, frisch gespaltenen Glimmeroberflächen niederschlägt.

Diese Beobachtung veranlasste uns, den Einfluss von Verunreinigungen des Lösungsmittels auf die durch Zentrifugierung abscheidbaren Mengen zu untersuchen. Die Lösungen enthalten immer Spuren von Verunreinigungen, wie kolloide Kieselsäure aus dem Glase, Eisenhydroxyd, welches aus dem emanierenden Radiothorpräparat stammt und in Spuren auf das als Auffänger dienende Platinblech gelangen kann, sowie auch organischen Staub der Luft und anderes mehr.

Wir versuchten den Beweis für die Bedeutung der Anwesenheit derartiger Verunreinigungen für den vorliegenden Effekt zu erbringen durch Reinigung des zur Herstellung der Lösungen verwendeten Wassers nach zwei verschiedenen Methoden. Es ist bekanntlich ausserordentlich schwer, ein völlig reines, optisch absolut leeres Wasser in grösseren Quantitäten herzustellen und aufzubewahren. Es war daher nicht zu erwarten, dass es gelingen würde, bei den von uns verwendeten Arbeitsmethoden jegliche „Kolloidbildung“ überhaupt zum Verschwinden zu bringen. Immerhin dürfte jedoch eine merkbare Verminderung der abzentrifugierbaren Mengen als Folge der Reinigung des Wassers für die Richtigkeit der Ansicht sprechen, dass die zufällig vorhandenen Verunreinigungen Träger oder Absorptionszentren sind für die radioaktive Materie.

Die Reinigung des zur Herstellung der Lösungen verwendeten Wassers geschah, wie bereits erwähnt, nach zwei Methoden.

a) W a s s e r r e i n i g u n g d u r c h U l t r a f i l t r a t i o n. Bei dieser Versuchsreihe wurde derart verfahren, dass die mit einer geringen Flüssigkeitsmenge hergestellte Lösung der radioaktiven Substanz durch ein Membranfilter filtriert und in zwei Portionen geteilt wurde. Die Filtration durch das Membranfilter geschah in der Annahme, dass hierdurch der grösste Teil der in „kolloider“ Form vorhandenen Verunreinigungen zurückgehalten wurde. Von den beiden so erhaltenen Lösungen wurde nun die eine mit gewöhnlichem destilliertem Wasser

[1]) S. HERSZFINKEL und H. JEDRZEJOWSKI, C. r. 188, 1167. 1929.

verdünnt, die andere dagegen mit einem Wasser, das zuvor ebenfalls durch ein Membranfilter filtriert worden war. Die Stammlösungen waren also in gleicher Weise „rein“, während nur das zum Verdünnen verwendete Wasser einer unterscheidenden Behandlung unterzogen worden war. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Membranfilter Nr.	*Th* B (Blei)		*Th* C (Wismut)	
		nicht filtriert %	filtriert %	nicht filtriert %	filtriert %
1	30	59·4	28·0	51·7	49·7
2	30	63·0	28·1	54·7	40·9
*3	70	52·7	49·0	49·5	76·7*
4	27	49·3	19·5	48·0	16·0
*5	43	41·4	25·6	39·0	62·0*
6	26	56·8	23·1	53·1	53·6

Die Zahlen in dieser Tabelle bedeuten die abzentrifugierten Mengen in Prozent.

Die Tabelle zeigt, dass das Filtrieren des Wassers durch Membranfilter eine Verminderung der abzentrifugierbaren Mengen bewirkt, ein Effekt, der doch wohl nur dahin zu deuten ist, dass durch die Filtration Verunreinigungen herausgeschafft werden, die als Absorptionszentren hätten dienen können. Eine Ausnahme bilden nur die Versuche Nr. 3 und Nr. 5 bei denen besonders dichte Membranfilter zur Anwendung kamen. Hier zeigt das mit dem filtrierten Wasser versetzte *Th*C höhere Werte als das mit gewöhnlichem destillierten Wasser verdünnte; die Erklärung für diese Zunahme dürfte höchstwahrscheinlich darin zu suchen sein, dass infolge der langen Filtrierdauer, bei diesen besonders dichten Filtern irgendwelche Verunreinigungen aus dem Filter selbst herausgelöst worden sind, die eine spezifische Adsorptionswirkung für *Th*C zeigen.

b) Wasserreinigung durch Zentrifugierung. Bei dieser Versuchsreihe wurde hinsichtlich der Ablösung des aktiven Niederschlages vom Exponierblech wie üblich verfahren. Der Eindampfrückstand wurde dann a) mit Wasser aufgenommen, welches zuvor durch halbstündiges Zentrifugieren gereinigt war, b) mit dem gewöhnlichen doppelt destilliertem Wasser. Die Lösungen wurden dann wieder im Drucktopf auf 95° erhitzt und sodann auf die Zentrifugengläser verteilt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle 2.

Th B (Blei)		*Th* C (Wismut)	
Wasser nicht gereinigt %	gereinigt %	Wasser nicht gereinigt %	gereinigt %
37·9	13·6	87·6	30·5
36·0	36·4	73·0	68·7
28·3	22·1	64·0	57·9
36·7	16·0	84·5	37·9

Auch bei dieser Versuchsreihe ist eine Abnahme der abzentrifugierbaren Mengen unter dem Einfluss der Vorreinigung fast durchweg deutlich bemerkbar. Man wird sich also kaum mehr der Einsicht verschliessen können, dass für das Auftreten der „Kolloidbildung" makroskopische, durch verhältnismässig einfache Manipulationen in ihrer Menge reduzierbare Verunreinigungen, Trägersubstanzen oder Adsorptionszentren verantwortlich zu machen sind.

Wir kommen damit also zu dem Schluss, dass wir es bei dem ganzen Problem der Radiokolloide mit einer Adsorptionserscheinung zu tun haben, die als solche all den wechselnden Einflüssen und Gesetzmässigkeiten unterworfen ist, die bei Adsorptionsversuchen beobachtet werden. Erschwert werden die Untersuchungen auf diesem Gebiete dadurch, dass die Adsorbentien hinsichtlich ihrer Menge und ihrer Zusammensetzung sehr wenig definiert sind, ja, dass wir nicht einmal eine sichere Aussage über ihre Natur und Zusammensetzung machen können.

III. Teil.

Einfluss von Elektrolytzusätzen.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt worden, dass die Entstehung der Radiokolloide im wesentlichen als ein Adsorptionsphänomen aufzufassen ist. In den folgenden Versuchen soll nun der Einfluss elektrolytischer Zusätze auf die beiden Atomarten *Th*B/*Th*C untersucht werden, in der Hoffnung, auf diesem Wege einen näheren Einblick in den Mechanismus der Erscheinung zu erhalten. Die Adsorption von Stoffen ist bedingt durch die Ladung und Oberflächenbeschaffenheit und durch die besonderen Gittereigenschaften des Adsorbens einerseits, sowie durch die Wertigkeit, die Löslichkeitsverhältnisse und die besonderen Ioneneigenschaften des Adsorptivs andererseits. Wenn wir in Elektrolytlösungen arbeiten, so kommt

neben der Adsorption der radioaktiven Substanzen noch die Adsorbierbarkeit der elektrolytischen Zusätze hinzu, die die Adsorption der in äusserst geringer Konzentration vorhandenen radioaktiven Substanzen in weitgehendem Masse beeinflusst.

Prinzipiell ist also folgendes zu erwarten: Erstens, die Zusätze ergeben eine chemische Umsetzung mit dem radioaktiven Blei (*Th* B) und dem radioaktiven Wismut (*Th* C) unter Bildung von Verbindungen, die eine grössere oder eine geringere Löslichkeit haben als die ursprünglich vorhandenen Substanzen. Eine solche Umsetzung bedeutet also eine Veränderung des Adsorptivs. Zweitens wird aber ein solcher Elektrolytzusatz, auch wenn keine chemische Reaktion mit dem Adsorptiv eintritt, eine Veränderung des Adsorbens bewirken, sei es durch Auflösung oder durch Koagulation oder durch eine Veränderung seines Ladungszustandes.

Die vorstehenden Überlegungen lassen bereits erkennen, dass bei Zusatz von Elektrolyten eine nicht ganz leicht zu entwirrende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu erwarten sein wird. Eine gewisse Vereinfachung ist jedoch in der Tatsache zu erblicken, dass bei geringen Elektrolytkonzentrationen wesentlich der Ladungszustand des Adsorbens eine Rolle spielt, während bei den höheren Konzentrationen vorwiegend der Einfluss der Löslichkeit sich geltend macht.

Ehe wir in eine nähere Behandlung des eigentlichen Versuchsmaterials eintreten, wollen wir erst noch versuchen, uns einige Klarheit über die zu erwartenden Löslichkeitsverhältnisse zu verschaffen.

Was zunächst das *Th*B (Blei) anbelangt, so ist zu erwähnen, dass bereits Paneth (loc. cit.) darauf hingewiesen hat, dass selbst die *OH*-Ionenkonzentration verdünnter Ammoniaklösungen nicht ausreicht, um eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des $Pb(OH)_2$ herbeizuführen, da die bei derartigen Versuchen vorhandene radioaktive Bleimenge hierfür viel zu gering ist. Das Löslichkeitsprodukt des $Pb(OH)_2$ ist $1{\cdot}25 \cdot 10^{-10}$. Bei einer *OH*-Ionenmenge von der Grössenordnung 10^{-3} Mol pro Liter wäre eine Bleimenge von der Grössenordnung 10^{-4} Mol pro Liter erforderlich, um das Löslichkeitsprodukt zu erreichen. Die selbst in verhältnismässig stark aktiven *Th*B-Lösungen vorhandene Bleimenge beträgt gewichtsmässig aber nur etwa den 10^{-8} Teil, d. h. etwa 10^{-12} bis 10^{-13} Mol pro Liter. An diesen Überlegungen ändert sich auch nicht viel, wenn man statt mit vollständiger Dissoziation in drei Ionen und mit unvollständiger Dissoziation in zwei Ionen rechnet.

Das Löslichkeitsprodukt des $Bi(OH)_3$ wurde kürzlich von Bayerle[1]) zu $4{\cdot}3 \cdot 10^{-31}$ bestimmt. Die in neutralen Lösungen zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes (unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation) notwendige *Th*C (Wismut)-Menge[2]) müsste 10^{-10} Mol pro Liter betragen, während tatsächlich nur etwa 10^{-13} bis 10^{-14} Mol pro Liter vorhanden sind. Noch unwahrscheinlicher wird die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes natürlich in sauren Lösungen.

Anders liegt der Fall jedoch in alkalischen Lösungen. Setzt man wieder eine vollständige Dissoziation in vier Ionen nach der Gleichung $Bi(OH)_3 \quad Bi^{\cdots} + 3(OH)^-$ voraus, und nimmt man wieder eine *OH*-Ionenkonzentration von der Grössenordnung 10^{-3} Mol pro Liter an, so würde nur die äusserst geringe Menge von 10^{-22} Mol pro Liter notwendig sein, um das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten. Da die tatsächlich vorhandene Menge *Th*C aber 10^{-13} Mol pro Liter beträgt, so müssen wir also in schwach alkalischen Lösungen mit dem Vorhandensein von undissoziiertem $Bi(OH)_3$ rechnen. Auf die Bedeutung dieser Tatsache wird weiter unten noch näher eingegangen werden.

Fassen wir diese Löslichkeitsbetrachtungen zusammen, so ist zu sagen, dass in neutralen oder schwach sauren Lösungen die radioaktiven Substanzen *Th*B und *Th*C in Ionenform vorliegen werden, während in schwach alkalischen Lösungen das Wismut wesentlich in undissoziiertem Zustande vorhanden ist.

Wir kommen nun zu der Darstellung des Versuchsmaterials und wollen anschliessend versuchen, zu einer einheitlichen Deutung der Beobachtungen zu gelangen.

a) Einfluss von Säuren. Es wurde der Einfluss zugesetzter Mineralsäuren (HCl, HNO_3 und H_2SO_4) auf das „Kolloidverhalten" von *Th*B und *Th*C studiert. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Hierbei ist, wie bereits früher erwähnt, nicht so sehr auf die absoluten Werte, als vielmehr auf den Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten zu achten; die absoluten Werte zeigen aus den bereits besprochenen Gründen (Undefiniertheit des Adsorbens hinsichtlich Qualität und Quantität) häufig von einer Messreihe zur anderen nicht unbeträchtliche Abweichungen voneinander, während die Fehler

[1]) V. Bayerle, Rec. Trav. chim. 44, 518. 1925. [2]) Da über das Löslichkeitsprodukt des Wismutoxychlorids nichts näheres bekannt ist, wird hier der Einfachheit wegen eine vollständige Hydrolyse zu $Bi(OH)_3$ vorausgesetzt.

innerhalb einer Messreihe weit geringer sind, da hier jedesmal die Menge und Zusammensetzung der Verunreinigungen die gleiche ist. Die Ablösung des aktiven Niederschlages von dem Aktivierblech geschah in allen Fällen mit einer sehr reinen etwa $^1/_{10}$ norm. Salzsäure. Die Lösungen wurden zur Trockne verdampft und danach, wie bereits beschrieben, mit den zu untersuchenden Elektrolytlösungen aufgenommen. Es folgen zuerst die Messresultate. Die Zahlen bedeuten wieder die abzentrifugierten Mengen in Prozent.

Tabelle 3. **Änderung der abzentrifugierten Menge *Th*B (Blei) mit der Säurekonzentration.**

Säure	Ohne Zusatz	$^1/_{100000}$ norm.	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.
HCl	33·1	22·1	16·1	6·1	0	0
HNO_3	32·0	20·8	12·7	4·8	0	0
H_2SO_4	34·8	24·5	16·5	2·0	0	0

Tabelle 4. **Änderung der abzentrifugierten Menge *Th*C (Wismut) mit der Säurekonzentration.**

Säure	Ohne Zusatz	$^1/_{100000}$ norm.	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.
HCl	38·9	30·7	79·3	77·3	42·4	0
HNO_3	54·1	39·7	51·1	65·9	12·3	0
H_2SO_4	45·1	31·3	50·0	57·7	20·0	0

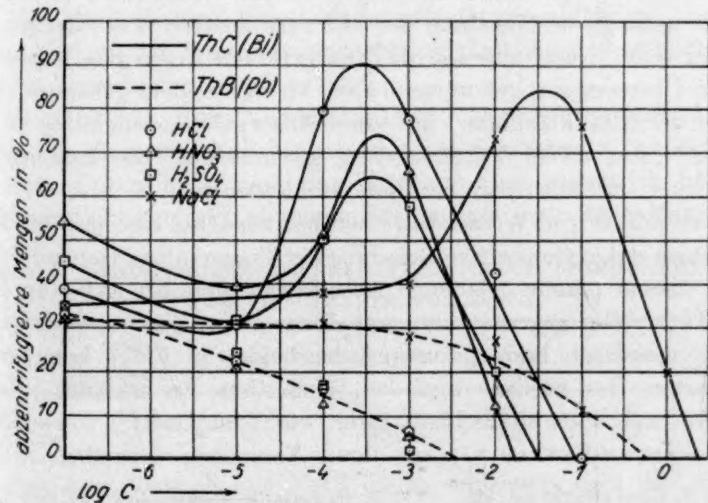


Fig. 6. **Abhängigkeit der abzentrifugierbaren Mengen von der Elektrolytkonzentration.**

Die Fig. 6 enthält die graphische Darstellung obiger Daten. Die ausgezogenen Kurven geben die Änderung des *Th*C(*Bi*) mit der Säurekonzentration wieder, die gestrichelten Kurven beziehen sich auf das *Th*B(*Pb*). Als Abszisse sind die Logarithmen der Konzentrationen aufgetragen, die Ordinate enthält die abzentrifugierten Mengen in Prozent. Im Nullpunkt der Abszisse sind die abzentrifugierten Mengen aufgetragen, die man ohne Elektrolytzusatz erhält.

Das Kurvenbild lässt auf den ersten Blick erkennen, dass sich *Th*B und *Th*C völlig verschieden verhalten. Beim *Th*B nimmt die abzentrifugierte Menge mit steigender Säurekonzentration in regelmässiger Weise ab, und hat bereits bei etwa $^1/_{100}$ norm. Säure den Nullpunkt erreicht. Im Gegensatz dazu beobachten wir beim *Th*C bei sehr geringen Säurekonzentrationen ($^1/_{100000}$ norm. und weniger) zunächst eine leichte Abnahme, darauf erfolgt ein verhältnismässig steiler Anstieg bis zu einem Maximum, das bei allen drei Säuren übereinstimmend bei etwa $^1/_{5000}$ norm. liegt und schliesslich wieder ein steiler Abfall, wobei der Nullwert bei Säurekonzentrationen erreicht wird, die zwischen $^1/_{50}$ norm. und $^1/_{10}$ norm. liegen. Diese Abnahme jenseits der Konzentration von $^1/_{5000}$ norm. steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der photographischen Methode ist und wie dort mit einer Löslichkeitsvermehrung infolge Zurückdrängung der Hydrolyse zu erklären. Da jedoch eine Löslichkeitsverminderung des *Th*C bei Säurezusatz keinesfalls in Frage kommen kann, muss der Grund für die anfängliche Zunahme der abzentrifugierten *Th*C-Mengen ein anderer sein. Nach unseren oben mitgeteilten Versuchen waren wir zu der Überzeugung gekommen, dass wir es bei dem gesamten Phänomen der „Radiokolloide" mit einer Adsorptionserscheinung zu tun haben. Unter dieser Voraussetzung gewinnt aber die Ladung von Adsorbens und Adsorptiv eine erhöhte Bedeutung.

Der Zusatz von Wasserstoffionen hat zunächst eine mit der Konzentration steigende positive Beladung der Trägersubstanzen zur Folge. Wenn diesem positiv geladenen Adsorbens gegenüber sich nun *Th*B und *Th*C völlig gegensätzlich verhalten, so ist dies nur mit einem entgegengesetzten Ladungszustand der beiden in Frage kommenden Ionenarten, des Bleiions und des Wismutions zu erklären. Es sei erwähnt, dass auch ältere Beobachter, wie Godlweski[1]), sowie neuerdings Paneth-Benjamin[2]) aus ihren Versuchen denselben Schluss

[1]) T. Godlewski, loc. cit. [2]) F. Paneth, Z. Elektrochem. 31, 572. 1925. H. Benjamin, Diss. Berlin 1925.

ziehen. GODLEWSKI fand, dass in neutralen oder schwach sauren Lösungen das radioaktive Wismut sich vorwiegend anodisch abscheidet, das Blei dagegen kathodisch. Zu demselben Ergebnis gelangen PANETH-BENJAMIN auf Grund ihrer Versuche über kathodische und anodische Löslichkeit des *Th*C und des Poloniums. Nach PANETH sind *Th*C und in noch verstärktem Masse Polonium Zwitterelemente, d. h. Elemente, die in Lösung sowohl als Kation als auch als Anion auftreten können.

Das erste Ergebnis, welches sich aus den Versuchen mit Säurezusatz folgern lässt, ist also, dass radioaktives Blei und radioaktives Wismut in den verdünnten Säurelösungen in elektrischer Hinsicht ein entgegengesetztes Verhalten zeigen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die weiteren Versuche mit Elektrolytzusatz ausgewählt.

Wie Wasserstoffionen, so werden auch mehrwertige Kationen bevorzugt adsorbiert. Es war zu erwarten, dass Salze mit mehrwertigem Kation eine ähnliche Wirkung haben würden, wie Wasserstoffionen. Zunächst wurde jedoch noch die Wirkung eines einwertigen Alkalisalzes untersucht, und zwar des *NaCl*, um einen Anschluss an den qualitativen Versuch nach der photographischen Methode zu erhalten. Wie die Säuren, so gehört auch dieses Salz in die Kategorie der Elektrolyte mit chemisch lösender Wirkung, da sich bei höheren Konzentrationen leicht lösliche komplexe Blei- und Wismutsalze bilden. Bei dem photographischen Versuch äusserte sich dies Verhalten in dem Verschwinden der Gruppenbildung. Den genauen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit lässt aber auch hier erst der Zentrifugierversuch erkennen.

b) Einfluss von Neutralsalzen. Der Kurvenverlauf (vgl. Fig. 6) ist ein ganz ähnlicher wie der bei Säurezusatz beobachtete, mit dem Unterschied, dass das Maximum bei wesentlich höheren Konzentrationen auftritt, als das bei Säurezusatz beobachtete Maximum.

Tabelle 5. Änderung der abzentrifugierten Menge *Th*B und *Th*C bei Zusatz von *NaCl*.

	Ohne Zusatz	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_1$ norm.
Th B	31·2	31·2	28·0	27·1	11·3	0
Th C	35·5	38·0	40·0	73·3	76·0	20

Aus dem Versuch mit *NaCl* ist zu schliessen, dass das *Na*-Ion etwas stärker adsorbiert wird als das *Cl*-Ion und damit eine vor-

wiegend positive Aufladung der Trägersubstanz bewirkt, die ihrerseits eine verstärkte Adsorption des negativ geladenen *Th*C zur Folge hat. Mit weiter fortschreitender Konzentration des *NaCl* wird schliesslich die Adsorptionsverbindung zerstört unter Bildung eines leicht löslichen $BiCl_4$-Komplexes[1]).

An den Versuch mit dem *NaCl*[2]) schliesst sich ein Versuch mit dem dreiwertigen Lanthanion an in Form von $La(NO_3)_3$. Der Unterschied besteht hier, abgesehen von der Wertigkeit, nur darin, dass keinerlei chemische Lösungskräfte auftreten, so dass wir also auch nicht mit einem Verschwinden der Gruppenbildung rechnen können.

Tabelle 6. Änderung der abzentrifugierten Mengen *Th*B und *Th*C bei Zusatz von $La(NO_3)_3$.

	Ohne Zusatz	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.
Th B	42·1	16·4	3·7	0
Th C	41·5	82·0	93·0	87·3

Die Tabelle 6 lässt besonders deutlich den differenzierenden Einfluss des dreiwertigen Kations auf das *Th*B und *Th*C erkennen. *Th*C wird, wie es unseren Erwartungen entspricht, in zunehmendem Masse adsorbiert, *Th*B hingegen wird desorbiert.

Es sei übrigens hervorgehoben, dass die Adsorptionsbeeinflussung von Ionen durch andere Elektrolyte eine häufig beobachtete Erscheinung ist. U. a. ist hier auf die Versuche von Rona und Micha-

[1]) Vgl. Herz und Bulla, Z. anorg. Ch. **61**, 391. 1909.

[2]) In einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit über die Zentrifugierausbeute bei Polonium bei Gegenwart verschiedener Elektrolyte kommen Chamié und Korvezec (C. r. **192**, 1227. 1931) prinzipiell zu ähnlichen Ergebnissen. Auffallend war der starke Einfluss von $AgNO_3$. Wir haben den Versuch bei *Th* B und *Th*C wiederholt und einen ähnlichen Kurvenverlauf gefunden wie beim *NaCl*, d. h. auch wir finden bei *Th* C eine zunehmende Adsorption bis zu sehr hohen Prozentzahlen. Bei einer $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ wurden noch annähernd 90% *Th*C abzentrifugiert. Die Ursache für dies Verhalten dürfte wie beim *NaCl* in einer positiven Aufladung der Trägersubstanzen durch das *Ag*-Ion zu suchen sein. Eine Abnahme bei sehr hohen Konzentrationen tritt jedoch nicht ein, da wir beim $AgNO_3$ nicht mit einer Komplexbildung wie beim *NaCl* rechnen können.

Das *Th*B dagegen wird mit zunehmender $AgNO_3$-Konzentration desorbiert und hat etwa $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ den Nullwert erreicht.

Auch dieser Versuch lässt die Ähnlichkeit im Verhalten von *Th*C und Polonium erkennen.

ELIS[1]) hinzuweisen. Diese Autoren untersuchten die Adsorption von Cl-Ion aus $NaCl$ an Kohle mit und ohne Zusatz von Aluminiumchlorid. Ohne diesen Zusatz ist die Adsorption nur gering. Ein verhältnismässig sehr geringer Zusatz von $AlCl_3$ bewirkt jedoch eine stark positive Aufladung der Kohle durch das dreiwertige Al-Ion und damit ein Ansteigen der Adsorption von Cl-Ionen auf den dreifachen Betrag. Auch die Beeinflussung der Adsorption von Farbstoffen durch H^+- und OH^--Ionen gehört in dies Gebiet. Schliesslich sei noch auf die Versuche von BARGER und FIELD[2]) über Adsorptionsbeeinflussung von J_3-Ionen durch ein- und mehrwertige Salze, sowie auf die Versuche von R. DUBRISAY[3]) hingewiesen, der eine Zunahme der Adsorption von Farbstoffen, wie Methylenblau, Nachtblau und anderes bei Zusatz von 0·5%iger $NaCl$-Lösung beobachtete, verglichen mit der ohne diesen Zusatz adsorbierten Menge.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war es stets die besonders leichte Adsorbierbarkeit des Kations, die zu einer bevorzugten Adsorption von *Th*C führte. Umgekehrt werden auch mehrwertige Anionen und Hydroxylionen leicht adsorbiert. War unsere bisherige Anschauung von dem verschiedenartigen Ladungszustand des *Th*B und *Th*C richtig, so musste sich in diesen Fällen eine Umkehrung hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorbierbarkeit von *Th*B und *Th*C ergeben.

Tabelle 7. Änderung der abzentrifugierten Mengen *Th*B und *Th*C bei Zusatz von K_3AsO_4.

	Ohne Zusatz	1/10000 norm.	1/1000 norm.	1/100 norm.
Th B	46·4	46·7	49·3	64·5
Th C	94·4	87·7	81·1	80·0

Die Tabelle 7 zeigt deutlich die erwartete Umkehrung der Adsorption bei Einwirkung eines mehrwertigen Anions, in diesem Falle von K_3AsO_4.

Wir beobachten hier eine steigende Adsorption von *Th*B, da das dreiwertige Anion eine negative Aufladung der Trägersubstanz bewirkt und sie so in die Lage versetzt, das Kation *Th*B zu absorbieren. Das *Th*C dagegen zeigt mit steigendem K_3AsO_4-Zusatz eine

[1]) P. RONA und H. MICHAELIS, Bioch. Z. **94**, 250. 1919. [2]) G. BARGER und E. FIELD, J. chem. Soc. London **101**, 1394. 1912. [3]) R. DUBRISAY, C. r. de l'Acad. des sciences russes **182**, 1463. 1926.

deutliche Abnahme der Adsorption, da es nunmehr die gleiche Ladung hat wie die Trägersubstanz.

Hierbei ist eine Komplikation hervorzuheben, die besonders bei Zusatz von mehrwertigen Anionen auftritt. Es handelt sich darum, dass die mehrwertigen Anionen meist starke Neigung zeigen, eine chemische Wechselwirkung mit den Schwermetallionen einzugehen. In diesem Falle handelt es sich um die Bildung schwer löslicher Arseniate von *Th*B und *Th*C, die den erwarteten Einfluss der Ladung zwar nicht so rein hervortreten lässt, aber immerhin auch nicht völlig zu verwischen imstande ist.

Tabelle 8. Änderung der abzentrifugierten Mengen *Th*B und *Th*C bei Zusatz von Natriumcitrat.

	Ohne Zusatz	$^1/_{10000}$ norm.	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_1$ norm.
Th B	17·6	16·4	6·4	0·7	1·3	0·5
Th C	16·5	10·0	5·9	0	0	0

In diesem Sinne ist auch der schliesslich noch zu besprechende Versuch über den Einfluss von Natriumcitrat (Tabelle 8) zu deuten. Das *Th*C zeigt unter der Einwirkung des dreiwertigen Citratanions die erwartete Abnahme, obgleich Wismuthydroxyd nicht makroskopisch von *Na*-Citrat aufgelöst wird. Das *Th* B dagegen sollte eine Zunahme der adsorbierten Menge ergeben, der Versuch zeigt jedoch eine Abnahme. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir diese Abnahme mit der Bildung eines leicht löslichen Natrium-Blei-Citrates erklären, welches das *Pb* als Anion enthält[1]).

Im ganzen genommen sind die Ergebnisse, die wir bei Zusatz mehrwertiger Anionen erhalten, nicht ganz so klar, wie die bei Kationenzusatz erhaltenen Resultate. Eine Erklärung für dies Verhalten dürfte wohl in der bereits erwähnten Neigung der Anionen, mit den Schwermetallionen auch chemisch zu reagieren, zu suchen sein.

c) Einfluss von Hydroxylionen. Die schliesslich noch zu besprechenden Versuche mit Hydroxylionen zeigen im wesentlichen ebenfalls den erwarteten Verlauf, wenigstens bei *Th*B (Blei). Sowohl in ammoniakalischer Lösung als auch in Natronlauge wird das *Th*B mit steigender Konzentration in steigendem Masse adsorbiert und

[1]) Bleihydroxyd geht bei Zusatz von *Na*-Citrat unter Bildung eines Komplexsalzes leicht in Lösung.

damit abzentrifugiert. In den starken Alkalihydroxydlösungen tritt schliesslich wieder eine Abnahme der *Th*B-Adsorption ein, die auf die Bildung von leicht löslichem Natriumplumbat zurückzuführen ist.

Tabelle 9. Änderung der abzentrifugierten Mengen *Th*B und *Th*C bei Zusatz von NH_4OH.

	Ohne Zusatz	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_1$ norm.
Th B	23·7	60·3	91·2	89·2
Th C	15·7	54·5	83·5	76·8

Tabelle 10. Änderung der abzentrifugierten Mengen *Th* B und *Th*C bei Zusatz von $NaOH$.

	Ohne Zusatz	$^1/_{1000}$ norm.	$^1/_{100}$ norm.	$^1/_{10}$ norm.
Th B	21·9	40·6	81·1	8·8
Th C	11·2	26·1	68·5	21·3

Nicht ganz so einfach ist der Verlauf der Adsorption des *Th* C zu erklären. Es war erwartet worden, dass das *Th* C-Anion mit zunehmender negativer Beladung der Trägersubstanz durch die OH-Ionen eine Desorption zeigen würde. Statt dessen ergibt der Versuch jedoch eine zunehmende Adsorption auch für das *Th*C. Zur Erklärung dieser Tatsache müssen wir auf die weiter oben gemachten Ausführungen über die Löslichkeitsverhältnisse bei den radioaktiven Ionenarten zurückkommen. Dort war ausgeführt worden, dass wir in alkalischen Lösungen wegen Überschreitung des Löslichkeitsproduktes des $Bi(OH)_3$ nicht mehr mit dem Vorhandensein von *Th*C-Anionen rechnen dürfen. Wir haben also anzunehmen, dass in den alkalischen Lösungen undissoziiertes $Bi(OH)_3$ vorhanden ist. Für dieses Wismuthydroxyd aber, das von dem Wismutanion grundsätzlich verschieden ist, ist, wie für viele hydroxylartige Kolloide, die Annahme eines positiven Ladungszustandes durchaus statthaft. Die vorher unverständliche zunehmende Adsorption mit zunehmend negativer Beladung des Trägers würde unter dieser Voraussetzung also durchaus verständlich erscheinen.

Es seien nun noch einige Resultate mitgeteilt, die die Aufklärung der besonderen Form der bei Säurezusatz für das *Th*C erhaltenen Kurven zum Gegenstand haben. Wie sowohl aus der Tabelle 4 als auch aus der Fig. 6 hervorgeht, durchlaufen diese Kurven in reproduzierbarer Weise ein Minimum, welches in der Nähe von $^1/_{100000}$ norm. bzw. bei noch geringeren Säurekonzentrationen liegt. Dieser Kurven-

verlauf ist sehr auffallend. Man hätte statt seiner einen mehr oder weniger geradlinigen Anstieg der abzentrifugierten Menge mit zunehmender Beladung des Trägers mit H-Ionen erwarten sollen.

Eine Erklärung für dies Verhalten ist vielleicht mit RONA und MICHAELIS[1]) darin zu suchen, dass bei den sehr verdünnten Säurelösungen sich nicht das wahre Adsorptionsgleichgewicht einstellen kann. Solange z. B. in salzsauren Lösungen äquivalente Mengen H^+- und Cl^--Ion vorhanden sind, wird das leicht adsorbierbare H^+-Ion immer eine äquivalente Menge des bedeutend schwerer adsorbierbaren Cl^--Ions mit an das Adsorbens heranschleppen müssen, da ja keine merkliche Trennung der Ladungen eintreten kann. Hierzu ist aber ein Arbeitsaufwand erforderlich; die Konzentration des H^+-Ions am Adsorbens wird daher hinter derjenigen Konzentration zurückbleiben, die seinem wahren Adsorptionsgleichgewicht entsprechen würde. Wenn also die wahre Gleichgewichtskonzentration der H^+-Ionen am Adsorbens erreicht werden soll, so muss man die Cl-Konzentration so einrichten, dass die Mitnahme der Cl^--Ionen kräftefrei erfolgen kann.

Die zur Mitnahme des Cl^--Ions notwendige Arbeit hängt von dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration zur Ausgangskonzentration ab und wird um so geringer, je mehr sich die Ausgangskonzentration der Gleichgewichtskonzentration nähert, d. h. je konzentrierter die Lösung am Cl^--Ion ist. Eine Vermehrung der Cl^--Konzentration der Lösung kann z. B. durch Zusatz eines Alkalichlorids zur salzsauren Lösung erreicht werden.

Den vorstehenden Überlegungen entsprechend wurden Versuche unternommen mit einem Elektrolytgemisch $HCl+NaCl$ im Verhältnis 1:10. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis.

Tabelle 11.

	Ohne Zusatz	1/100000 norm. HCl 1/10000 „ $NaCl$	1/10000 norm. HCl 1/1000 „ $NaCl$	1/1000 norm. HCl 1/100 „ $NaCl$	1/100 norm. HCl 1/10 „ $NaCl$
Th B	38·1	32·1	10·0	2·5	0·9
Th C	52·7	58·8	72·8	71·3	7·1

Die Tabelle 11 und noch mehr die Fig. 7 lassen deutlich den Einfluss des $NaCl$-Zusatzes auf den Kurvenverlauf erkennen. Es tritt diesmal kein Minimum auf (der etwas höhere Anfangspunkt der Kurve ist nur zufällig) und die Kurve strebt gleich von Anfang an dem

[1]) P. RONA und H. MICHAELIS, Bioch. Z. **97**, 85. 1919.

Maximum zu. Der Kurvenverlauf bei Zusatz von überschüssigem *NaCl* entspricht also unseren Erwartungen. Man darf dabei freilich nicht übersehen, dass die Annahme eines unvollständigen Adsorptionsgleichgewichtes der H^+-Ionen noch nicht völlig zur Erklärung der anfänglichen Abnahme der *Th*C-Adsorption bei verdünnten Säurelösungen ausreicht. Eine gegenüber dem wahren Adsorptionsgleichgewicht des H^+-Ions zurückbleibende Adsorption in den reinen sehr verdünnten Säurelösungen könnte zwar zu einem anfänglich horizontalen Verlauf der Kurve Veranlassung geben (entsprechend dem

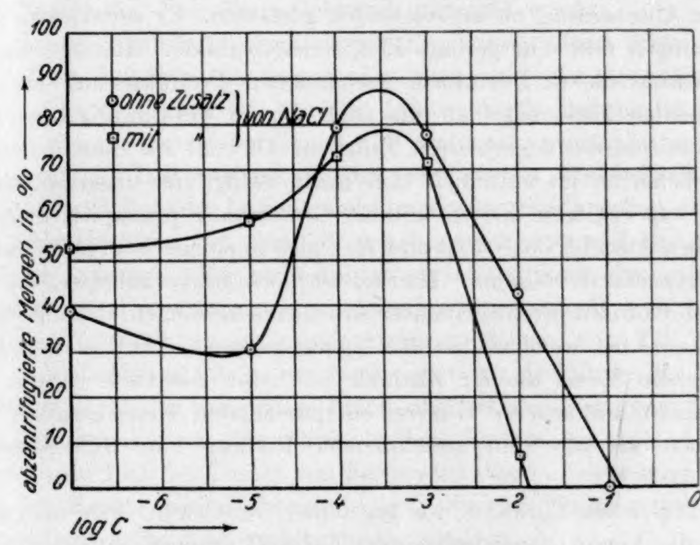


Fig. 7. Einfluss gemischter Elektrolyte.

Verlauf beim reinen *NaCl*), dürfte aber noch nicht zur Minimumbildung Veranlassung geben. Es kann nur vermutet werden, dass der tiefere Grund für dies Verhalten in einer Veränderung des ursprünglich zwischen Wismutanionen und Wismutkationen bestehenden Gleichgewichtes unter dem Einfluss der Säure zu suchen ist. Mit zunehmender Säurekonzentration überlagert sich diesem Vorgang zunächst überwiegend der Adsorptionsvorgang und die endgültige Umwandlung der Wismutanionen in Wismutkationen findet dann erst in den stärkeren Säurelösungen statt.

Unsere hier mitgeteilten Experimente haben uns also zu dem Schluss geführt, dass erstens das *Th*C in den verdünnten Elektrolytlösungen in elektrochemischer Hinsicht im allgemeinen ein von dem

*Th*B verschiedenes Verhalten zeigt, und dass ferner, ganz allgemein gesprochen, die Entstehung der sogenannten „Radiokolloide“ völlig vom Standpunkt der Adsorption zu erklären ist. Dies Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit einer Reihe von älteren Beobachtungen. Hier ist zunächst GODLEWSKI[1]) zu nennen, der eine grössere Zahl von Elektrolyseversuchen an reinem *Ra*A-, *Ra*B- und *Ra*C-haltigem Wasser, sowie an Lösungen dieser Radioelemente mit Elektrolytzusatz unternommen hat. Seine Versuche sind insofern nicht ganz einwandfrei, als sie nicht zwischen elektrolytischer und kataphoretischer Abscheidung zu unterscheiden gestatten. Er verwendete hohe Spannungen und sehr geringe Elektrodenabstände. Hierbei scheiden sich sowohl die in Ionenform vorhandenen Produkte auf den entsprechenden Elektroden ab, als auch die an Verunreinigungen und Trägersubstanzen adsorbierten Teilchen. Obwohl aus diesem Grunde seine Versuche im einzelnen sich nicht völlig von unserem Standpunkt aus erklären lassen, kommt GODLEWSKI prinzipiell doch zu derselben Ansicht, dass *Ra*B und *Ra*C sich in einem entgegengesetzten Ladungszustand befinden. Hierbei ist noch hervorzuheben, dass in den von GODLEWSKI untersuchten salzsauren Lösungen diejenige Konzentration, bei welcher das *Ra*C (entsprechend *Th*C) erstmalig in merklichem Masse an der Kathode erscheint, identisch ist mit der dem Maximum unserer Kurven entsprechenden Konzentration, bei der auch wir also mit zunehmender Bildung von $Bi^{\cdots}$-Kationen rechnen.

Die gleichen Einwände wie gegenüber GODLEWSKI wird man auch gegen die Versuchsanordnung von LACHS[2]) erheben müssen. Auch er vermag nicht zwischen elektrolytischer und kataphoretischer Abscheidung zu unterscheiden. Einwandfreier in dieser Beziehung sind die Versuche von F. PANETH[3]) und BENJAMIN[4]) über die anodische und kathodische Löslichkeit von *Po* und *Th*C in sauren und alkalischen Flüssigkeiten. PANETH und BENJAMIN kommen und auf Grund dieser Versuche zu der bereits erwähnten Vorstellung von der Zwitternatur des *Po* und des *Th*C.

Zum Schluss möchten wir noch kurz auf die Anwendungsmöglichkeiten eingehen, die sich aus der Zentrifugiermethode und aus der photographischen Nachweismethode ergeben. Da, wie wir eingangs

---

[1]) T. GODLEWSKI, Koll. Z. **14**, 229. 1914. [2]) H. LACHS, Koll. Z. **21**, 165. 1921. [3]) F. PANETH, Z. Elektrochem. **31**, 572. 1925. [4]) H. BENJAMIN, Diss. Berlin 1925.

ausgeführt haben, eine wesentliche Voraussetzung für die Entstehung der Radiokolloide die Neigung zur Bildung schwer löslicher Verbindungen ist, so liegt es nahe, aus dem Auftreten der Gruppenbildung bzw. aus der Möglichkeit durch Zentrifugieren eine Anreicherung der radioaktiven Materie zu erzielen, Rückschlüsse auf die Schwerlöslichkeit der zugrunde liegenden radioaktiven Substanzen zu ziehen. Von dieser Analysenmöglichkeit ist vor allem von der französischen Schule [vgl. Chamié und Guillot (loc. cit.), Guillot[1]), M. W. Haïssinsky[2])
u. a.], sowie auch von Blau und Rona (loc. cit.) zur Erforschung der Chemie des Poloniums Gebrauch gemacht worden.

Unsere vorstehend geschilderten Ergebnisse führen prinzipiell zu demselben Resultat. Sie zeigen aber auch, dass das Gesamtproblem keineswegs so einfach ist, sondern dass auch die Ladungsbetätigung der in Frage kommenden Ionen von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Insbesondere in den verdünnten Elektrolytlösungen dürfte der Einfluss der Ladung mehr im Vordergrunde stehen, während Löslichkeitseffekte vor allem in den konzentrierteren Lösungen zur Geltung kommen. Bei nicht weiter verfolgten Versuchen über den Einfluss von Ferrocyanionen wurde gefunden, dass selbst bei äusserst geringen Zusätzen die abzentrifugierbaren Mengen von *Th*C nahezu auf Null abnehmen infolge der stark negativen Aufladung der Trägersubstanz durch das vierwertige Anion, obgleich makroskopisch Wismut mit Ferrocyankalium eine schwer lösliche Verbindung gibt. Andererseits wurde *Th*B bei Zusatz von Ferricyankalium in steigendem Masse mit der Konzentration abzentrifugiert, obgleich Bleisalze mit Ferricyankalium keine Niederschlagsbildung zeigen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass das Auftreten der mit der photographischen Methode von Chamié nachweisbaren Gruppenbilder nicht generell ist für alle Radioelemente, sondern dass sie von dem chemischen Typus des betreffenden Radioelementes abhängt. Als wesentlich erscheint hierbei die Möglichkeit zur Bildung schwer löslicher Verbindungen, z. B. durch Hydrolyse. Die Erscheinung wird zunächst qualitativ mit Hilfe der photographischen Methode von Chamié untersucht. *Th*B und *Th*C treten in kolloider Form auf, im Gegensatz zum *Th*X, bei dem eine Gruppenbildung nicht zu beobachten ist.

[1]) M. Guillot, C. r. **190**, 127. 1930. [2]) M. W. Haïssinsky, C. r. **192**, 1645. 1931.

Durch Zusatz von Säuren und geeigneten Neutralsalzen (z. B. $NaCl$), aber auch von organischen Stoffen, wie Mannit, gelingt es, die Gruppenbildung zum Verschwinden zu bringen.

2. Es wird versucht, mit Hilfe der Zentrifugiermethode näheren Einblick in den Mechanismus der Kolloidbildung bei dem System *Th*B—*Th*C in wässeriger Lösung zu gewinnen. Hierbei ergibt sich: von ausschlaggebender Bedeutung für die Bildung der „Radiokolloide" ist die Anwesenheit von Adsorptionszentren, die durch die unvermeidbaren zufälligen Verunreinigungen der Lösungen gebildet werden. Es gelingt durch Reinigung des zur Herstellung der Lösungen verwendeten Wassers, die Menge der mit Hilfe der Zentrifugiermethode nachweisbaren Verunreinigungen zu vermindern.

3a) Es wird auf die Bedeutung der Ladung der Trägersubstanzen für die Entstehung der Radiokolloide hingewiesen. Durch positive oder negative Aufladung des Adsorbens mit Hilfe zugesetzter Säuren, Basen und Salze gelingt eine beliebige Beeinflussung der Adsorption.

3b) Es zeigt sich, dass *Th*B und *Th*C in wässeriger Lösung entgegengesetzt geladene Ionen in Lösung schicken, deren Adsorption durch die Trägersubstanzen Kolloidbildung vortäuscht. Hierbei verhält sich *Th*B als Kation, *Th*C im wesentlichen als Anion.

3c) Es wird gezeigt, dass in wässerigen und sauren Lösungen die Anwesenheit von molekularen undissoziierten Hydrolyseprodukten unwahrscheinlich ist, dass jedoch in schwach alkalischen Lösungen mit dem Vorhandensein von molekularem $Bi(OH)_3$ zu rechnen ist.

3d) In verdünnten Elektrolytlösungen ist der Einfluss der Ladung von Adsorbens und Adsorptiv vorherrschend. Der Einfluss der Schwerlöslichkeit des Adsorptivs macht sich erst in den konzentrierteren Elektrolytlösungen geltend.

Herrn Prof. O. Hahn möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein Interesse an ihrem Fortgang meinen wärmsten Dank aussprechen.

Über die Gesetzmässigkeiten bei der Abscheidung kleinster Substanzmengen unter Mischkristallbildung.

Von

R. Mumbrauer.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 31.)

Es werden die Gesetzmässigkeiten festgestellt, nach denen die Verteilung kleinster Substanzmengen zwischen fester und flüssiger Phase bei Mischkristallbildung mit makroskopischen Niederschlägen vor sich geht. Es wird ausserdem die Art der Verteilung der mikroskopischen Komponente innerhalb der Mischkristallsysteme in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen einer systematischen Untersuchung unterworfen. Im Anschluss an die beobachteten Erscheinungen wird ein Erklärungsversuch für den Abscheidungsmechanismus gegeben.

A. Bisher erschienene Arbeiten.

Die Gesetzmässigkeiten bei der Kristallisation von Mischkristallsystemen, bei denen die eine Komponente in praktisch gewichtsloser Menge vorhanden ist, sind bisher fast ausschliesslich an Hand der Kristallisation von Radium- mit Bariumsalzen untersucht worden. Dabei wurden verschiedene Verteilungsgesetze aufgestellt.

L. M. Henderson und F. C. Kracek[1]) schlugen eine Formel vor, die formal dem Nernst-Berthelotschen Verteilungssatz entspricht. Sie lautet:

$$\frac{Ra\text{-Menge in Kristall}}{Ra\text{-Menge in Lösung}} = D \cdot \frac{Ba\text{-Menge in Kristall}}{Ba\text{-Menge in Lösung}},$$

wobei D eine Konstante darstellt.

Die von ihnen erhaltenen Versuchsergebnisse über Barium—Radium-chromat geben sehr stark streuende Werte, scheinen jedoch die aufgestellte Formel zu bestätigen.

Genauere Ergebnisse erzielten W. Chlopin und seine Mitarbeiter[2]) in einer Reihe von Arbeiten unter anderem über die Systeme

---

[1]) L. M. Henderson und F. C. Kracek, J. Am. chem. Soc. **49**, 738. 1927.

[2]) Z. anorg. Ch. **143**, 97. 1925. W. Chlopin und B. Nikitin, Z. anorg. Ch. **166**, 311. 1927. W. Chlopin und A. Polessitsky, Z. anorg. Ch. **172**, 310. 1928. W. Chlopin, A. Polessitsky und P. Tolmatscheff, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 57. 1929.

Barium—Radium-chlorid und Barium—Radium-nitrat. Die Formulierung, die CHLOPIN gab, ist

$$\frac{Ra\text{-Menge in Kristall}}{\text{Volumen des Kristalls}} = K \cdot \frac{Ra\text{-Menge in Lösung}}{\text{Volumen der Lösung}}.$$

Hierbei gehen also noch spez. Gewicht der Kristalle, Löslichkeit und spez. Gewicht der Lösung in die Gleichung ein, so dass diese Formel genau den NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz wiedergibt.

Experimentell ging CHLOPIN in folgender Weise vor: durch Auflösen eines Salzes bei höherer Temperatur wurde eine für die Versuchstemperatur übersättigte Lösung hergestellt und diese Lösung in einem Thermostaten 5 Stunden kräftig gerührt, so dass die Übersättigung völlig aufgehoben wurde.

Sowohl die Formel von CHLOPIN wie die im Prinzip gleiche von HENDERSON und KRACEK sind rein empirisch aufgestellt. Ein ebenfalls empirisch gefundenes Verteilungsgesetz gaben H. SCHLUNDT und Z. T. WALTER[1]) an. Es lautet $Q = e^{-k \cdot p}$, wobei Q die Ra-Menge in der Lösung nach erfolgter Kristallisation, k eine Konstante und p die ausgefällte Menge Barium ist[2]).

Auf Grund theoretischer Überlegungen kamen H. A. DOERNER und M. HOSKINS[3]) zu einem anderen Gesetz. Sie gingen von dem Gedanken aus, dass durch Austauschreaktion sich jede neu bildende Bariumschicht mit einer ihr zukommenden Menge Radium belädt. Das Verhältnis, in dem sich Radium und Barium abscheiden, ist proportional dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten in der Lösung zur Zeit der Abscheidung. Sind die Anfangskonzentrationen von Radium und Barium a und b, die Konzentrationen zur Zeit der Abscheidung y und n, so ergibt sich durch Integration der Gleichung:

$$\frac{dy}{dn} = \lambda \frac{y}{n}$$

über die Grenzen $y = a$ bis $y = y$ und $n = b$ bis $n = n$

$$\ln \frac{a}{y} = \lambda \ln \frac{b}{n} \; (\lambda = \text{const}).$$

---

[1]) H. SCHLUNDT, Mesothorium (Bur. Mines Techn. Pap. **265**, 35. 1922). Z. T. WALTER und H. SCHLUNDT, J. Am. chem. Soc. **50**, 3266. 1928. [2]) Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche ergeben keinen Hinweis dafür, dass diese Formel eine eindeutige Beschreibung des Abscheidungsvorganges bietet. [3]) H. A. DOERNER und M. HOSKINS, J. Am. chem. Soc. **47**, 662. 1925.

In Worten ausgedrückt:

$$\ln \frac{Ra\text{-Menge in Lösung vor der Fällung}}{Ra\text{-Menge in Lösung nach der Fällung}} = \lambda \ln \frac{Ba\text{-Menge in Lösung vor der Fällung}}{Ba\text{-Menge in Lösung nach der Fällung}}.$$

In jüngster Zeit haben N. Riehl und H. Käding[1]) und H. Käding[2]) experimentell eine sehr gute Bestätigung dieser Formel finden können. Im Gegensatz zur Chlopinschen Arbeitsmethode (Kristallisation aus übersättigter Lösung) untersuchten sie die Kristallisation beim Eindunsten von gesättigten Lösungen. Bei gleichbleibender Eindunstgeschwindigkeit nimmt λ einen konstanten Wert an. Riehl und Käding machten ferner die Feststellung, dass eine Erhöhung der Eindunstgeschwindigkeit ein Sinken der Konstanten λ zur Folge hat. Die Erklärung, die sie dafür geben, ist die, dass bei schnellerem Eindunsten die gerade ausgeschiedene, reine Bariumschicht nicht genug Zeit findet, um sich vor der Bildung einer neuen Bariumschicht durch Austauschreaktion dem maximalen Verteilungsfaktor gemäss mit Radium zu beladen. Der Wert des Faktors λ muss nach dieser Auffassung bei wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit stetig abnehmen. Die von ihnen bearbeiteten Systeme sind Barium—Radium-bromid und Barium—Radium-chlorid.

In vorliegender Arbeit soll untersucht werden, welche Gesetzmässigkeiten sich bei der Kristallisation von Mischkristallsystemen aus übersättigter Lösung ergeben. Mit dieser Art der Abscheidung haben sich bisher nur Chlopin und seine Mitarbeiter (siehe oben) eingehender beschäftigt. Die Versuchsbedingungen blieben bei den Arbeiten von Chlopin in bezug auf den eigentlichen Kristallisationsvorgang stets die gleichen. Es war indessen zu erwarten, dass man durch Variierung der Kristallisationsbedingungen zu einem genaueren Einblick in die Kristallisationsvorgänge gelangen konnte, als dies bisher möglich war. Aus diesem Grunde wurden hier die Versuchsbedingungen bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung nach verschiedenen Richtungen hin variiert.

B. Eigene Untersuchungen.

1. Allgemeine Arbeitsmethode.

Als praktisch gewichtslose Komponenten der Mischkristallsysteme dienten Radium und Blei in Form ihrer radioaktiven Isotopen *Th* X und *Th* B. Um ein einwandfreies Arbeiten mit *Th* B zu gewähr-

[1]) N. Riehl und H. Käding, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 180. 1930. [2]) H. Käding, Diss. Berlin, Januar 1931.

leisten (Vermeidung von adsorptiver Abscheidung an Glaswänden), wurden die entsprechenden Versuche stets in 0·02 norm. H-Ionenkonzentration durchgeführt.

Bei Durchführung der Versuche war genau auf Volumen- und Temperaturkonstanz zu achten.

Bei Serienversuchen, bei denen für verschiedene Versuche gleiche Konzentration der Ausgangslösung verlangt wurde, konnten durch Einwägen des Salzes in einen Messkolben und Abpipettieren bei Raumtemperatur die Ausgangslösungen gewünschten Gehalts hergestellt werden. Diese Lösungen waren für die Versuchstemperatur von 0° C übersättigt. Grössere Übersättigungen waren nach dieser Methode nur für solche Salze zu bekommen, bei denen die Löslichkeitsunterschiede zwischen Raum- und Versuchstemperatur 0° C sehr gross sind. War dies nicht der Fall, so musste man auf andere Weise zu grösseren Übersättigungen kommen. Es wurde dann für jeden Versuch eine genau abgewogene Menge Salz in einem Wägeglas von geeigneten Dimensionen in der Hitze mit soviel H_2O gelöst, dass eine übersättigte Lösung entstand, deren Übersättigungsgrad aus der bekannten Löslichkeit des Salzes genau zu berechnen war. Der an den Glaswänden kondensierte Wasserdampf wurde dann nach Abkühlung auf Zimmertemperatur durch Abwischen entfernt.

Die Gläser wurden mit den fertigen Lösungen in Eiswasser gestellt, und zwar so tief, dass Flüssigkeits- und Wasserniveau genau übereinstimmten, um eine Kondensation von Wasserdampf an den Glaswänden zu vermeiden. War nach halbstündigem Stehen der übersättigten Lösung noch keine Kristallausscheidung erfolgt, so konnte die Temperaturkonstanz für die nun einsetzende Kristallisation als gesichert angenommen werden. Durch Verschliessen der Wägegläser mit eingeschliffenem Stopfen wurde ein Verdunsten des Lösungsmittels vermieden. Bei sehr langer Kristallisationsdauer wurde das Wägeglas mit Paraffin und Klebwachs abgedichtet und in ein Dewar-Gefäss mit Eis und Wasser gestellt.

Die Variierungsmöglichkeiten bezüglich des Grades der Übersättigung waren durch die Natur der einzelnen Systeme bedingt. Die maximal erreichbare Übersättigung (angegeben in maximal auskristallisierender Menge Salz in Prozenten der Gesamtmenge) betrug für

Bariumbromid 15%,
Bariumchlorid 20%,
Bariumnitrat 50%.

Bei höheren als den hier angegebenen Graden der Übersättigung begann die Kristallisation meist vor Einstellung der Temperaturkonstanz.

2. Versuchsergebnisse.

a) Langsame Kristallisation bei völligem Aufheben der Übersättigung.

Die übersättigten Lösungen blieben mehrere Tage ohne Rühren ruhig stehen. Es wurde dadurch erreicht, dass die Übersättigung zur Zeit der Filtration vollständig aufgehoben war. Die genau untersuchten Systeme sind:

1. Barium—Radium-bromid,
2. Barium—Radium-chlorid,
3. Barium—Radium-nitrat,
4. Barium—Blei-nitrat.

Bei den ersten drei Systemen handelt es sich um sogenannte Anreicherungssysteme, d. h. Systeme, bei denen das Abscheidungsverhältnis der radioaktiven Komponente zu der ausgeschiedenen Salzmenge >1 ist. Dementsprechend nehmen auch die nach den verschiedenen Formeln berechneten Konstanten höhere Werte als 1 an. Der Vollständigkeit halber musste auch ein Abreicherungssystem untersucht werden, d. h. ein System, bei dem das Abscheidungsverhältnis bzw. die berechneten Konstanten kleinere Werte als 1 ergeben. Ein solches liegt in Barium—Blei-nitrat vor. Hier wurde die Kristallisation in 0·02 norm. Salpetersäure vorgenommen. Bei den Versuchen mit Radium wurden stets wässerige Lösungen verwendet.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 angeführt.

Tabelle 1. Langsame Kristallisation von *Ba*—*Ra*-bromid bei völligem Aufheben der Übersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	D	λ
3·75	31·63	11·89	9·96
3·84	32·24	11·89	9·93
6·10	41·35	10·87	8·50
7·00	45·20	10·96	8·30
8·09	48·35	10·64	7·84
8·13	50·26	11·42	8·24
10·51	56·25	10·93	7·43
10·73	57·50	11·24	7·53

Ergebnis: D const.

Tabelle 2. Langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei völligem Aufheben der Übersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	*D*	λ
2·52	12·59	5·58	5·28
6·91	28·08	5·26	4·61
10·79	39·70	5·44	4·43
11·55	40·99	5·32	4·30
11·61	49·91	5·27	4·27
13·43	45·38	5·36	4·20
16·47	52·39	5·58	4·19
17·04	51·60	5·19	3·89
19·76	56·85	5·35	3·82

Ergebnis: *D* const.

Tabelle 3. Langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-nitrat bei völligem Aufheben der Übersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	*D*	λ
20·72	32·40	1·83	1·69
27·74	42·20	1·90	1·69
28·38	41·48	1·86	1·66
35·42	50·68	1·87	1·62
35·48	51·29	1·91	1·64
39·09	54·82	1·89	1·60
41·20	55·90	1·81	1·54
42·31	58·24	1·90	1·59

Ergebnis: *D* const.

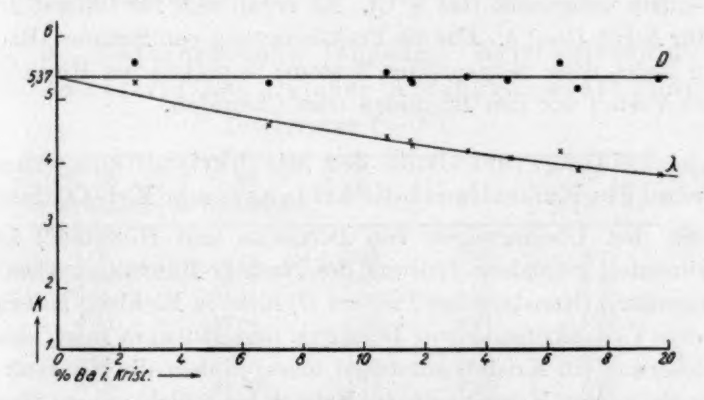
Tabelle 4. Langsame Kristallisation von *Ba—Pb*-nitrat bei völligem Aufheben der Übersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	*D*	λ
13·59	2·98	0·20	0·21
20·21	4·78	0·20	0·22
22·86	5·70	0·20	0·23
26·05	6·58	0·20	0·23
34·44	9·47	0·20	0·24
39·41	11·79	0·21	0·26
39·99	11·69	0·20	0·24
40·88	11·57	0·19	0·23
43·17	12·76	0·19	0·24

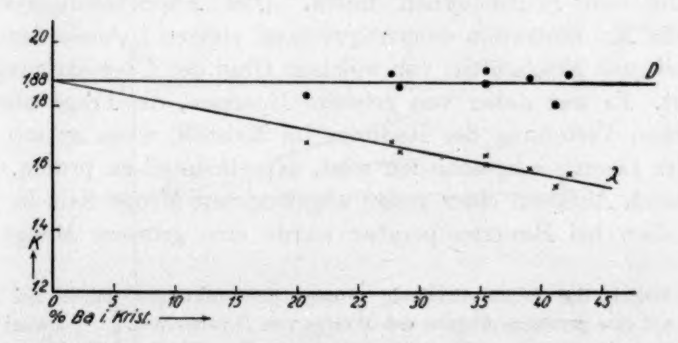
Ergebnis: *D* const.

Die Versuche ergeben folgendes Resultat:

Bei langsamer Kristallisation und völligem Aufheben der Übersättigung erhält man eine gute Konstanz des nach der Formel von HENDERSON und KRACEK berechneten Faktors D unabhängig von der auskristallisierten Menge Bariumsalz, d. h. unabhängig vom Grad der Übersättigung. Der nach der Formel von DOERNER und HOSKINS berechnete Faktor λ zeigt ein kontinuierliches Fallen bzw. Steigen (siehe Tabelle 4) mit dem Grad der Übersättigung (siehe Figuren zu Tabelle 2 und 3).



Figur zu Tabelle 2. Langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei völligem Aufheben der Übersättigung.



Figur zu Tabelle 3. Langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-nitrat bei völligem Aufheben der Übersättigung.

Die Änderung des Faktors λ mit der Menge des auskristallisierten Bariumsalzes ist um so kleiner, je mehr sich die Grösse des Faktors D dem Wert 1 nähert.

Die sich bei den untersuchten Systemen für D ergebenden Mittelwerte sind:

für Barium—Radium-bromid[1]) Temperatur $t = 0°$ C, $D = 11$,
„ Barium—Radium-chlorid „ $t = 0°$ C, $D = 5·37$,
„ Barium—Radium-nitrat „ $t = 0°$ C, $D = 1·88$,
„ Barium—Blei-nitrat[2]) „ $t = 0°$ C, $D = 0·20$.

Ferner wurde an Hand von nur wenigen Versuchen die Grösse des Faktors D für die Kristallisation von Radium mit *Ba*-chlorat und -nitrit untersucht (bei 0° C). Es ergab sich für Chlorat $D = 4·6$ und für Nitrit $D = 1·5$. Für die Fraktionierung von Barium—Radiumsalzen bieten diese neugeprüften Systeme in praktischer Hinsicht also keinen Vorteil vor den Bromiden oder Chloriden.

b) Abscheidungsverhältnis der Mischkristallkomponenten während des Kristallausfalls bei langsamer Kristallisation.

Mit den Überlegungen von Doerner und Hoskins[3]) ist die experimentell gefundene Geltung des Nernst-Berthelotschen Verteilungssatzes (Konstanz des Faktors D) nicht in Einklang zu bringen. Aus dem Gedankengang von Doerner und Hoskins folgt, dass bei Anreicherung ein Kristall entstehen muss, in dem die Konzentration der gewichtslosen Komponente im Kristall bei schichtweisem Wachsen dauernd sinkt. Das Abscheidungsverhältnis muss bei fortschreitender Kristallisation kontinuierlich fallen. (Bei Abreicherungssystemen muss die Konzentration dementsprechend steigen.) Ausserdem wäre es dabei ganz gleichgültig, von welchem Grad der Übersättigung man ausgeht. Es war daher von grossem Interesse, die Frage nach der wirklichen Verteilung des Radiums im Kristall, wenn er aus übersättigter Lösung ausgeschieden wird, experimentell zu prüfen.

Durch Auflösen einer genau abgewogenen Menge Salz in einem Messkolben bei Raumtemperatur wurde eine grössere Menge Aus-

---

[1]) Wegen der verhältnismässig grossen Schwankungen wurde bei diesem System auf eine genauere Angabe des Wertes von D verzichtet. [2]) Es sei darauf hingewiesen, dass bei dem Abreicherungssystem *Ba—Pb*-nitrat die Konstanz des Faktors D nur bei äusserst genauem Innehalten der allgemeinen Versuchsbedingungen zu erhalten ist. Fehler, die bei den anderen Systemen keine Rolle spielen, machen sich hier bei der Berechnung von D sehr stark bemerkbar. Riehl und Käding haben bei unveröffentlichten Versuchen über dieses System abweichende Resultate erhalten, die sich vielleicht auf diese Weise erklären lassen. Doch sind hierüber noch gemeinsame Versuche geplant. [3]) H. A. Doerner und M. Hoskins, loc. cit.

gangslösung hergestellt, so dass man durch Pipettieren mehrere Proben gleicher, für 0° C übersättigter Lösung entnehmen konnte. Die auskristallisierte Menge Salz wurde durch verschieden langes Stehen der einzelnen Lösungen variiert, die Kristallisation also zu verschiedenen Zeitpunkten unterbrochen. Man konnte somit die Werte verfolgen, die das Abscheidungsverhältnis bei fortschreitender Kristallisation annahm.

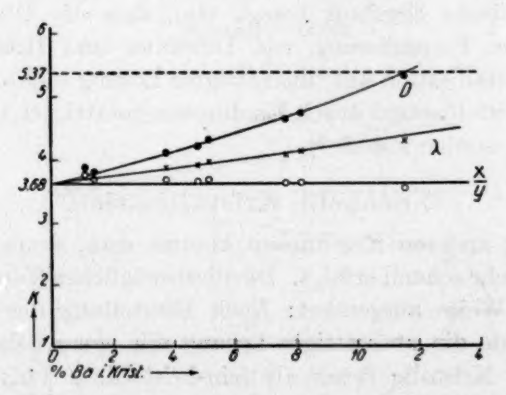
Die für die Systeme *Ba—Ra*-chlorid und *Ba—Ra*-nitrat erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 angeführt.

Tabelle 5. **Unterbrochene langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei gleicher Anfangsübersättigung.**

Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	*D*	λ	$\frac{\% Ra}{\% Ba}\left(\frac{x}{y}\right)$
1·09	4·12	3·89	3·83	3·77
1·38	5·09	3·83	3·75	3·69
3·76	13·81	4·11	3·88	3·68
4·80	17·54	4·22	3·92	3·65
5·15	19·00	4·32	3·98	3·69
7·65	27·70	4·63	4·08	3·62
8·15	29·62	4·74	4·13	3·63
11·55[1]	40·99	5·32	4·30	3·55

Ergebnis: *Ra* : *Ba* const.



Figur zu Tabelle 5. Unterbrochene langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei gleicher Anfangsübersättigung.

[1]) Bei diesem Versuch war die Übersättigung vollständig aufgehoben.

Tabelle 6. Unterbrochene langsame Kristallisation von *Ba—Ra*-nitrat bei gleicher Anfangsübersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	D	λ	$\frac{\% Ra}{\% Ba}\left(\frac{x}{y}\right)$
2·15	3·11	1·46	1·45	1·45
9·82	14·48	1·56	1·51	1·48
10·98	15·85	1·53	1·48	1·44
16·76	24·74	1·63	1·55	1·48
39·09 [1]	54·82	1·89	1·60	1·40

Ergebnis: *Ra*:*Ba* const.

Die Experimente ergeben, dass bei ruhiger Kristallisation die entstehenden Mischkristalle in bezug auf die Verteilung der gewichtslosen Komponente augenscheinlich völlig homogen sind. Das Abscheidungsverhältnis *Ra*:*Ba* ist konstant.

Die nach den Überlegungen von DOERNER und HOSKINS zu erwartende Inhomogenität ist nicht vorhanden (siehe Figur zu Tabelle 5). Der Wert des Abscheidungsverhältnisses ist abhängig von dem Grad der bei Beginn der Kristallisation vorliegenden Übersättigung. Er ist stets so gross, wie es durch die Konstanz des Faktors D bei völligem Aufheben der Übersättigung bedingt ist. Der sich mit fortschreitender Kristallisation ändernde Faktor D erreicht stets denselben Endwert unabhängig vom Grad der Anfangsübersättigung.

Das erhaltene Ergebnis besagt also, dass die Überlegung und mathematische Formulierung von DOERNER und HOSKINS für die langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung nicht gilt, während sie für die Kristallisation durch Eindunsten gesättigter Lösungen sehr gut bestätigt werden konnte [2]).

c) Schnelle Kristallisation.

Zu völlig anderen Ergebnissen kommt man, wenn die Kristallabscheidung sehr schnell erfolgt. Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Nach Einstellung der Temperaturkonstanz wurde die übersättigte Lösung mit einem Glasstab kräftig gerührt. Die Kristalle fielen als fein-kristallines Pulver aus. Der grösste Teil des Salzes war bei starken Übersättigungen schon nach

[1]) Bei diesem Versuch war die Übersättigung vollständig aufgehoben.
[2]) RIEHL und KÄDING, loc. cit.

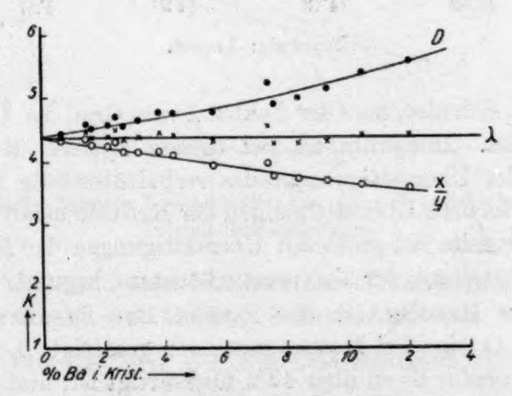
sehr kurzer Zeit ausgefallen (etwa 1 bis 2 Minuten). Bei kleineren Übersättigungen dauerte der Ausfall etwas länger.

Zuerst wurde die Kristallisation bei gleicher Anfangsübersättigung an dem System *Ba—Ra*-chlorid untersucht. Durch sehr rasches Arbeiten gelang es, die Kristallisation zu beliebigen Zeitpunkten zu unterbrechen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 7 zusammen-

Tabelle 7. Unterbrochene schnelle Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei gleicher Anfangsübersättigung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	*D*	λ	$\frac{\% Ra}{\% Ba}\left(\frac{x}{y}\right)$
0·62	2·69	4·44	4·39	4·35
1·45	6·34	4·59	4·47	4·36
1·62	6·91	4·52	4·39	4·27
2·16	9·16	4·58	4·40	4·25
2·41	10·42	4·71	4·50	4·32
2·68	11·14	4·56	4·36	4·16
3·17	13·21	4·65	4·40	4·16
3·85	16·06	4·78	4·46	4·17
4·32	17·72	4·76	4·42	4·10
5·64	22·17	4·77	4·32	3·93
7·41	29·53	5·23	4·55	3·98
7·62	28·75	4·89	4·28	3·77
8·43	31·45	4·98	4·29	3·73
9·38	34·68	5·13	4·32	3·70
10·52	38·81	5·39	4·42	3·69
12·06	43·33	5·57	4·42	3·59

Ergebnis: λ const.



Figur zu Tabelle 7. Schnelle Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei gleicher Anfangsübersättigung.

gestellt. Die Versuche ergeben eine gute Konstanz des Faktors λ nach DOERNER und HOSKINS, während der Faktor D und das Abscheidungsverhältnis einen kontinuierlichen Gang zeigen (siehe Figur zu Tabelle 7).

Es war jetzt festzustellen, ob der Faktor λ in Abhängigkeit vom Grad der Anfangsübersättigung steht.

Der Grad der Übersättigung, angegeben in maximal ausfallender Menge Salz in Prozenten der Gesamtmenge Salz, wurde nach Wägung der Lösung aus der Löslichkeit des Salzes in Wasser berechnet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Schnelle Kristallisation von *Ba—Ra*-chlorid bei verschiedenen Anfangsübersättigungen. Temperatur $t = 0°$ C.

Maximal ausfällbare Menge *Ba*	% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	λ
10·80	2·68	11·10	4·33
10·90	1·73	7·25	4·30
11·28	4·35	17·96	4·46
11·50	3·97	15·25	4·09
12·35	3·03	12·79	4·45
12·72	5·27	30·14	4·16
12·80	5·41	21·78	4·42
13·80	10·64	37·93	4·24
13·93	11·39	40·38	4·29
14·18	10·01	35·46	4·15
14·95	12·39	40·90	3·98
16·47	11·01	38·07	4·12
16·69	14·18	47·91	4·27

Ergebnis: λ const.

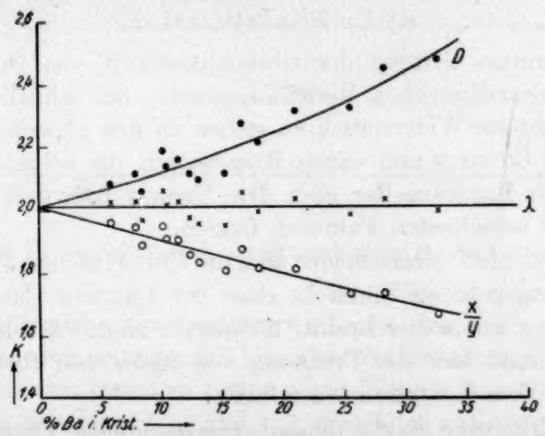
Es ergibt sich also, dass der Faktor λ vom Grad der Übersättigung unabhängig ist. Immerhin ist bei diesem System die Variationsmöglichkeit des Übersättigungsgrades verhältnismässig klein, da sich einerseits bei kleinen Übersättigungen der Kristallausfall zu stark verzögert, andererseits bei grösseren Übersättigungen der Kristallausfall schon vor Einstellung der Temperaturkonstanz beginnt.

In dieser Hinsicht ist das System *Ba—Ra*-nitrat besser zu untersuchen, da eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung für die Versuchstemperatur 0° zu über 40% übersättigt ist, und diese Lösung verhältnismässig stabile Übersättigungserscheinungen zeigt. Die bei diesem System erhaltenen Resultate sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9. **Schnelle Kristallisation von *Ba—Ra*-nitrat bei verschiedenen Anfangsübersättigungen. Temperatur $t = 0°$ C. Versuchsergebnisse geordnet nach dem Grad der Übersättigung.**

Maximal ausfällbare Menge *Ba*	% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	λ
11·12	5·90	11·57	2·02
15·37	10·22	19·93	2·00
20·23	8·52	16·08	1·97
21·52	16·66	31·24	2·06
22·81	10·60	20·23	2·02
24·27	15·30	27·65	1·95
25·22	12·44	23·10	1·98
25·78	21·10	38·23	2·03
26·75	7·96	15·47	2·03
28·92	11·57	22·03	2·03
30·00	25·52	44·31	1·99
32·15	28·36	49·25	2·03
34·10	13·17	24·14	1·96
34·30	18·04	32·75	1·99
36·53	32·73	54·70	2·00

Ergebnis: λ const.



Figur zu Tabelle 9. Schnelle Kristallisation von *Ba — Ra*-nitrat bei verschiedenen Anfangsübersättigungen.

Es zeigt sich also, dass der Grad der Übersättigung keinen Einfluss auf die Grösse des Faktors λ hat. Auch der kontinuierliche Gang des Faktors *D* und des Abscheidungsverhältnisses $\left(\frac{x}{y}\right)$ sind dementsprechend ebenfalls unabhängig vom Übersättigungsgrad (siehe Figur zu Tabelle 9).

Damit ist durch diese beiden Systeme formal die Konstanz des Faktors λ nach DOERNER und HOSKINS für schnelle Kristallisation aus übersättigter Lösung erwiesen.

Die Werte für λ sind

für Barium—Radium-chlorid Temperatur $t = 0°$ C, $\lambda = 4{\cdot}31$,
für Barium—Radium-nitrat Temperatur $t = 0°$ C, $\lambda = 2{\cdot}01$.

Die Grösse des Faktors λ bei schneller Kristallisation wurde ferner für die Systeme *Ba—Ra*-bromid, *Ba—Pb*-nitrat, *Ba—Ra*-chlorat und *Ba—Ra*-nitrit für 0° C bestimmt.

Die im folgenden gegebenen Daten sind nur durch wenige Versuche belegt und somit qualitativ zu werten.

Es ergibt sich für

Ba—Ra-bromid $\lambda = 6{\cdot}5$.
Ba—Pb-nitrat $\lambda = 0{\cdot}33$.
Ba—Ra-chlorat $\lambda = 3{\cdot}4$.
Ba—Ra-nitrit $\lambda = 1{\cdot}4$.

d) Umkristallisation.

Die formale Geltung der Gesetzmässigkeit von DOERNER und HOSKINS (logarithmisches Verteilungsgesetz) bei schneller Kristallisation scheint im Widerspruch zu stehen zu den experimentellen Befunden von CHLOPIN und seinen Mitarbeitern, die bei schnellem Ausfall eine gute Konstanz der nach dem NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatz berechneten Faktoren fanden.

Experimentell unterscheiden sich die CHLOPINschen Versuche von den hier angegebenen dadurch, dass bei CHLOPIN das ausgefällte Kristallpulver mit seiner Lösung 5 Stunden hindurch schnell gerührt wurde, während hier die Trennung von fester und flüssiger Phase sofort nach dem Kristallausfall erfolgte.

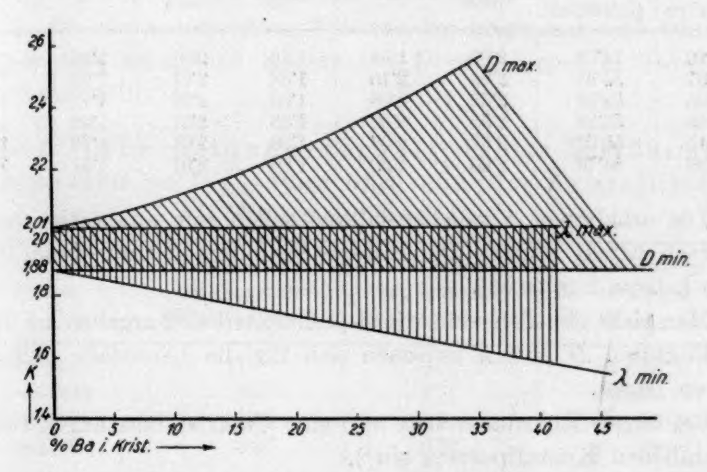
Eine Erklärung durch diesen experimentellen Unterschied war nur möglich unter der Annahme, dass durch das schnelle Rühren über eine lange Zeitdauer eine Umkristallisation der kleinen Kriställchen stattfindet.

Der durch Umkristallisation hervorgerufene Effekt muss sich in folgender Weise bemerkbar machen:

Primär muss die Verteilung der radioaktiven Komponente zwischen Kristall und Lösung dem für schnelle Kristallisationen geltenden Faktor λ (nach DOERNER und HOSKINS) entsprechen. Mit fort-

schreitender Umkristallisation wird sich die Verteilung dem für langsame Kristallisation geltenden Faktor D (nach HENDERSON und KRACEK) angleichen. Die Umkristallisation entspricht im Ergebnis gewissermassen einer langsamen Kristallisation aus übersättigter Lösung.

Zur Erläuterung mag die folgende Figur dienen, die sich auf das System $Ba-Ra$-nitrat bezieht. Die Kurvenpaare D_{max}, λ_{max} und D_{min}, λ_{min} entsprechen den experimentellen Befunden vorliegender Arbeit für schnelle und langsame Kristallisation (siehe Figuren zu Tabelle 9 und 3).



Umkristallisation von Ba—Ra-nitrat. Änderungsbereiche für die Faktoren D und λ.

Die ursprüngliche Abscheidung wird also durch D_{max} und λ_{max} wiedergegeben. Bei eintretender Umkristallisation muss sich das aus den experimentellen Daten zu berechnende D und λ dem für langsame Kristallisation geltenden D_{min} und λ_{min} allmählich nähern. Der Änderungsbereich für D bzw. λ ist durch schräge bzw. senkrechte Schraffierung gekennzeichnet.

Es ist leicht einzusehen, dass der durch Umkristallisation bewirkte Effekt am besten an einem System zu beobachten sein muss, bei dem λ_{max} einen höheren absoluten Wert hat als D_{min}, da im anderen Fall, wenn der Unterschied zwischen D und λ nicht gerade sehr gross ist, die D- und λ-Kurven einander schneiden, und somit die Änderungsbereiche klein werden.

Zur experimentellen Prüfung wurde daher das System *Ba—Ra*-nitrat gewählt. Aus der übersättigten Lösung wurde durch schnelles Rühren der Kristallbrei ausgefällt, und danach die Kristalle mit ihrer gesättigten Lösung längere Zeit mit einem durch Elektromotor betriebenen Glasrührer kräftig durchmischt.

Die Versuche sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10. Umkristallisation von schnell gefälltem *Ba—Ra*-nitrat durch längeres Rühren der Lösung. Temperatur $t = 0°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	D_{max}	D	D_{min}	λ_{max}	λ	λ_{min}
8·25	14·82	2·09	1·94	1·88	2·01	1·86	1·82
20·61	35·31	2·22	2·10	1·88	2·01	1·89	1·73
35·05	52·59	2·53	2·06	1·88	2·01	1·73	1·64
36·45	53·38	2·55	2·00	1·88	2·01	1·68	1·63
37·15	55·03	2·57	2·07	1·88	2·01	1·72	1·62
38·86	54·73	2·60	1·90	1·88	2·01	1·61	1·60

Die erhaltenen Versuchsresultate sollen nur qualitativ den erwarteten Effekt zeigen. Die Rührgeschwindigkeit und -dauer wurde nicht konstant gehalten.

Man sieht deutlich, dass die experimentell sich ergebenden Werte der Faktoren D und λ zwischen den für die Grenzfälle geltenden Werten liegen.

Bei langer Rührdauer tritt also eine Umkristallisation des zuerst ausgefallenen Kristallpulvers ein[1]).

Chlopin und Mitarbeiter[2]) geben für *Ba—Ra*-nitrat als Wert des Verteilungsfaktors D 2·31 an, während nach den hier angegebenen Versuchen bei vollkommener Umkristallisation sich der Wert 1·88 einstellen sollte. Zur Erklärung dieses Unterschiedes sei gesagt, dass die von Chlopin angegebene Zeit von 5 Stunden Rührdauer sicher nur eine sehr unvollkommene Umkristallisation ermöglicht. Bei den hier angegebenen Versuchen wurde meist über Nacht gerührt.

Bei dem System *Ba—Ra*-chlorid findet Chlopin[3]) nach seiner Arbeitsmethode $D = 5·35$ für $t = 0°$ C. Dieser Wert entspricht dem hier bei ruhiger Kristallisation gefundenen $D = 5·37$ vollkommen.

---

[1]) Grössere Kristalle, wie sie durch langsame Kristallisation entstehen, zeigen keinerlei merkliche Umkristallisation (Riehl und Käding, Käding, loc. cit.).
[2]) W. Chlopin, A. Polessitsky und P. Tolmatscheff, loc. cit. [3]) W. Chlopin und A. Polessitsky, loc. cit.

Dass bei diesem System die Werte so gut übereinstimmen, kann einerseits, da es sich bei Chlorid um ein leichter lösliches Salz handelt, durch schnellere und somit vollständigere Umkristallisation erklärt werden. Andererseits liegen die Faktoren λ und D nahe beisammen, und der Wert von λ ist niedriger als der von D. Dadurch kann innerhalb der Übersättigungsgrade, die für Temperaturkonstanz bei *Ba*-chlorid möglich sind, schon durch geringere Umkristallisation der Mittelwert für langsame Kristallisation erreicht werden.

3. Beziehung der beobachteten Erscheinungen zu den bisherigen Anschauungen.

Die für die untersuchten Systeme bei langsamer und schneller Kristallisation erhaltenen Konstanten D und λ sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Abscheidungsverhältnis der Mischkristallkomponenten bei langsamer und schneller Kristallisation. Temperatur $t = 0°$ C.

System	Verhältnis bei langsamer Kristallisation (D)	Verhältnis bei schneller Kristallisation (λ)	Löslichkeitsverhältnis[1] der Komponenten
Ba—Ra-bromid . . .	11·0	6·5	*Ba* : *Ra* > 1
Ba—Ra-chlorid . . .	5·37	4·31	*Ba* : *Ra* > 1
Ba—Ra-nitrat	1·88	2·01	*Ba* : *Ra* < 1
Ba—Pb-nitrat	0·20	0·33	*Ba* : *Pb* < 1

Für sehr geringe Übersättigungen sind die Faktoren D und λ mit dem Abscheidungsverhältnis beider Komponenten identisch (Abscheidungsverhältnis = mikroskop. Komp. : makroskop. Komp. Im folgenden soll dem Ausdruck Abscheidungsverhältnis stets dieser Sinn zugrunde gelegt werden.)

Für die Systeme *Ba—Ra*-bromid und *Ba—Ra*-chlorid liegt bei schneller Kristallisation das Abscheidungsverhältnis niedriger als bei langsamer Kristallisation. Für diese beiden Systeme kommen Riehl und Käding bei der Kristallisation durch Eindunsten von gesättigten Lösungen zu demselben Ergebnis. Durch Erhöhen der

[1]) Genaue Löslichkeitsbestimmungen der Radiumsalze liegen nur für 20° C vor. Man kann jedoch rein qualitativ aus den Löslichkeitsverhältnissen bei 20° auf die für 0° geltenden schliessen (O. Erbacher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 141. 1930).

Eindunstgeschwindigkeit sinkt das Abscheidungsverhältnis bzw. der Faktor λ.

Bei den Systemen *Ba—Ra*-nitrat und *Ba—Pb*-nitrat dagegen ist bei schneller Kristallisation der Wert des Abscheidungsverhältnisses grösser als bei langsamer. Es war der Vollständigkeit halber nachzuprüfen, ob hierbei derselbe Effekt nach den Versuchsbedingungen von Riehl und Käding zu erhalten war, um somit die Vergleichbarkeit der verschiedenen Versuchsbedingungen zu beweisen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde die Grösse des Faktors λ bei verschiedenen Eindunstgeschwindigkeiten für das System *Ba—Ra*-nitrat festgestellt, indem die Kristallisation in Kristallisierschalen von verschiedenem Durchmesser vorgenommen wurde[1]).

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12. **Kristallisation von *Ba—Ra*-nitrat durch Eindunsten gesättigter Lösungen bei verschiedenen Eindunstgeschwindigkeiten.** Temperatur $t = 17°$ C.

% *Ba* in Kristallen	% *Ra* in Kristallen	λ
Langsames Eindunsten		
23·68	29·57	1·30
26·40	31·99	1·26
44·37	51·77	1·24
58·44	65·45	1·21
64·22	71·48	1·22
Schnelleres Eindunsten		
18·71	25·99	1·45
24·79	33·53	1·43
26·49	34·47	1·37
26·69	36·25	1·45
30·37	39·46	1·39
42·18	51·60	1·33

Es ist ersichtlich, dass durch Erhöhen der Eindunstgeschwindigkeit und somit der Kristallisationsgeschwindigkeit der absolute Wert des Faktors λ wächst.

Nach den Überlegungen von Riehl und Käding ist in jedem Fall, ganz gleich, ob es sich um Anreicherungs- oder Abreicherungs-

[1]) Versuche, die Kristallisationsgeschwindigkeit durch Absaugen der Luft oder durch Eindunsten im Vakuum zu vergrössern, führten infolge Temperatursenkung zu keinem eindeutigen Ergebnis.

systeme handelt, bei schnellerer Kristallisation ein kleinerer Wert des Abscheidungsverhältnisses zu erwarten.

Die Systeme *Ba—Ra*-nitrat und *Ba—Pb*-nitrat[1]) ergeben nach den hier vorliegenden Versuchen zweifellos jedoch ein Ansteigen des Abscheidungsverhältnisses mit wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 11).

Es scheint somit, dass die Vorstellungen von RIEHL und KÄDING die Gesamtheit der Erscheinungen nicht vollständig erfassen können.

Vom Standpunkt der analytischen Chemie aus ergibt sich etwa folgendes Bild für die Vorgänge bei Mischkristallbildung.

In bezug auf die Frage, ob bei einem System An- oder Abreicherung zu erwarten ist, ist die nächstliegende Annahme die, dass dafür das Löslichkeitsverhältnis von makroskopischer zu mikroskopischer Komponente eine entscheidende Rolle spielt. Ist das Löslichkeitsverhältnis grösser als 1, so sollte demgemäss auch das Abscheidungsverhältnis einen höheren Wert als 1 annehmen; im anderen Falle sollte dieser Wert kleiner als 1 sein[2]).

Der Einfluss der Kristallisationsgeschwindigkeit könnte sich derart bemerkbar machen, dass die eingebaute Substanz bei schneller Fällung gewissermassen mechanisch mitgerissen würde, während bei langsamer Abscheidung die Ausbildung eines Gleichgewichts möglich wäre. Bei wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit würde also das Abscheidungsverhältnis stets dem Wert 1 zustreben.

Diese Folgerungen stehen im Gegensatz zu den bei dem System *Ba—Ra*-nitrat erhaltenen Resultaten. Einerseits liegt hierbei, obgleich das Verhältnis der absoluten Löslichkeiten < 1 ist, ein Anreicherungssystem vor, andererseits wächst das Abscheidungsverhältnis mit zunehmender Abscheidungsgeschwindigkeit.

Es scheint demnach, dass sowohl die vom chemisch-analytischen Standpunkt aus sich ergebenden Anschauungen als auch die von RIEHL und KÄDING geäusserten noch keine einwandfreie Erklärung für die Vorgänge bei der Mischkristallbildung und den Einfluss der Kristallisationsgeschwindigkeit auf diese zu geben imstande sind.

---

[1]) Bezüglich des Systems *Ba—Pb*-nitrat sei nochmals erwähnt, dass vorläufig noch Unterschiede zwischen den unveröffentlichten Versuchsergebnissen von RIEHL und KÄDING und den hier angeführten bestehen (siehe Anm. 2, S. 120).

[2]) Die schwerer lösliche Substanz fiele demnach immer zum grösseren Prozentsatz aus.

4. Erklärungsversuch für die beobachteten Erscheinungen.

Aus den Versuchen über die Nitrate scheint hervorzugehen, dass für die Erklärungen über die Vorgänge bei der Mischkristallbildung die Löslichkeitsverhältnisse prinzipiell in Betracht zu ziehen sind. Der Änderungssinn des Abscheidungsverhältnisses bei wachsender Kristallisationsgeschwindigkeit hängt offenbar nicht davon ab, ob ein Ab- oder Anreicherungssystem vorliegt, sondern er ist anscheinend durch die Löslichkeitsverhältnisse bestimmt[1]). Definitive Folgerungen lassen sich allerdings aus dem bisher untersuchten Material noch nicht ziehen.

Eine gewisse Erklärung für den Änderungssinn des Abscheidungsverhältnisses in Abhängigkeit von den Löslichkeitsverhältnissen ist möglich, wenn man den experimentell feststellbaren Abscheidungsvorgang in zwei Komponenten zerlegt, nämlich die eigentliche Abscheidung und die gleichzeitig verlaufende Rücklösung, wobei beide Vorgänge unter gleichzeitiger Beteiligung beider Komponenten vor sich gehen. Welche Faktoren bei diesen Einzelvorgängen mitspielen, lässt sich im einzelnen zur Zeit noch nicht sagen.

Versucht man, sich ein möglichst einfaches Bild über die Einzelvorgänge zu machen, so scheint die Annahme zulässig, dass für das Verhältnis, in dem die Stoffe zurückgelöst werden, die Löslichkeitsverhältnisse eine grössere Rolle spielen, als für das Abscheidungsverhältnis, das wahrscheinlich im wesentlichen durch Gitterkräfte bedingt ist.

Eine zweite, allerdings etwas willkürliche Annahme ist die, dass die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen Ausfällung und Rücklösung an einer Grenzschicht eine Zeit erfordert, die verhältnismässig gross ist, in der Art, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen die Ausbildung einer neuen Oberfläche schneller erfolgen kann als die Einstellung des Gleichgewichts.

Die bei langsamer und schneller Kristallisation aus übersättigter Lösung experimentell erhaltenen Abscheidungsverhältnisse würden also demnach näherungsweise Grenzfälle darstellen, derart, dass bei schneller Kristallisation das Abscheidungsverhältnis nur durch den Ausfällungsvorgang, bei langsamer Kristallisation durch die Wechselwirkung von Ausfällung und Rücklösung bestimmt wird[2]).

[1]) Der Änderungssinn ist bei den Systemen *Ba—Ra*-bromid und -chlorid negativ, bei den Systemen *Ba—Ra*-nitrat und *Ba—Pb*-nitrat positiv (siehe Tabelle 11). [2]) Die Versuche von Riehl und Käding scheinen dem zu ent-

Es ist unter diesen Voraussetzungen leicht einzusehen, dass, wenn die Löslichkeit der mikroskopischen Komponente grösser ist als die der makroskopischen, das Abscheidungsverhältnis bei schnellerer Kristallisation zugunsten der mikroskopischen Komponente verschoben wird, d. h. bei Vergrösserung der Kristallisationsgeschwindigkeit steigt[1]) (*Ba—Ra*-nitrat und *Ba—Pb*-nitrat). Das Gegenteil davon ist zu erwarten, wenn die Löslichkeit der mikroskopischen Komponente kleiner ist (*Ba—Ra*-bromid und *Ba—Ra*-chlorid) (siehe Tabelle 11).

Es scheint also, dass sich aus den Änderungen des Abscheidungsverhältnisses in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen nähere Aussagen über die Vorgänge bei Mischkristallbildung machen lassen.

Zur Entscheidung all dieser Fragen wäre natürlich eine grössere Anzahl von geeigneten Systemen zu untersuchen.

Auf Grund des beschriebenen Tatsachenmaterials mögen folgende Überlegungen in bezug auf den Geltungsbereich der einzelnen Gesetzmässigkeiten gestattet sein. Bei schneller Fällung unter Rühren aus übersättigter Lösung und bei der Kristallisation durch Eindunsten von gesättigten Lösungen kann man ideale Diffusionsverhältnisse als vorliegend annehmen, einerseits durch das schnelle Rühren, andererseits durch die sehr langsame Kristallabscheidung, die einen dauernden Ausgleich der Konzentrationsänderungen in der Lösung ermöglicht. Es ist demnach anzunehmen, dass das Konzentrationsverhältnis der Stoffe an der Kristalloberfläche dem in der Gesamtlösung vorliegenden entspricht. Da sich ausserdem in beiden Fällen die Gleichgewichtsausbildung offenbar bis zu einem konstanten Grad vollzieht, muss sich also als Gesetzmässigkeit die von DOERNER und HOSKINS aufgestellte Formel ergeben.

Die formale Geltung des NERNST-BERTHELOTschen Verteilungssatzes für die langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung und die sich dabei ergebende Homogenität der Mischkristalle ist vorläufig nicht ohne weiteres zu erklären. Die Gründe dafür sind möglicherweise in der Abhängigkeit der Gleichgewichtsausbildung von der Änderung der Übersättigung während der Kristallabscheidung zu suchen.

---

sprechen, da z. B. bei dem System *Ba—Ra*-bromid das Abscheidungsverhältnis den durch langsame Kristallisation aus übersättigter Lösung festgestellten Wert 10 nur bei äusserst kleiner Eindunstgeschwindigkeit erreichen kann.

[1]) Bei der Rücklösung wird gewissermassen die leichter lösliche Komponente schneller zurückgelöst als die schwerer lösliche.

C. Zusammenfassung.

1. Bei der langsamen Kristallisation aus übersättigter Lösung entspricht die Verteilung der mikroskopischen (radioaktiven) Komponente zwischen Kristall und Lösung formal dem Nernst-Berthelotschen Verteilungssatz. Die eingebaute Substanz ist in den Kristallen homogen verteilt.

2. Bei schnellem Ausfall aus übersättigter Lösung erfolgt der Einbau nach einem logarithmischen Verteilungsgesetz, derart, dass in Anreicherungssystemen der Betrag der Anreicherung im Kristallinnern grösser ist als in den äusseren Teilen. Bei Abreicherungssystemen liegt die Verteilung umgekehrt. Man beobachtet formal bei schnellem Ausfall aus übersättigter Lösung dieselbe Gesetzmässigkeit für die Verteilung wie beim Eindunsten von gesättigter Lösung.

3. Werden die nach 2. schnell ausgeschiedenen kleinen Kristalle längere Zeit mit ihrer gesättigten Lösung gerührt, so erfolgt allmählich Umkristallisation zu Kristallen, wie sie nach 1. entstehen. Durch diesen Vorgang können die von Chlopin und seinen Mitarbeitern beobachteten Erscheinungen erklärt werden.

4. Es wurden die bisherigen Anschauungen in ihrer Beziehung zu den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert. Ferner wurde ein Erklärungsversuch für den Abscheidungsmechanismus gegeben.

Herrn Prof. Hahn möchte ich für die freundliche Anregung und Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Über undefinierte Potentiale Metall | Lösung und ihre Auswertung zur elektrochemischen Abscheidung von Radioelementen.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 31.)

Es werden die undefinierten Potentiale einiger Metalle gegen 0·1 norm. Salzsäure bestimmt und mit den Abscheidungspotentialen gewisser Radioelemente verglichen. Dadurch wird ein Einblick in die elektrochemischen Verhältnisse bei bekannten elektrochemischen Verfahren der Radiochemie gewonnen.

Die Abtrennung einiger nur in praktisch gewichtsloser Menge vorkommender Radioelemente von ihren Muttersubstanzen geschieht zweckmässig durch elektrochemische Abscheidung mit oder ohne Anwendung von elektrischem Strom. Da die Abscheidung ohne Strom an das Vorliegen bestimmter Potentialverhältnisse gebunden ist, ist sie nur bei gewissen verhältnismässig edlen Radioelementen wie z. B. Polonium und Radium *E* möglich. In diesen Fällen dürfte im allgemeinen die Abscheidung ohne Strom der Elektrolyse vorzuziehen sein. Denn bei kathodischer bzw. anodischer Abscheidung werden meist Präparate von mangelhafter Reinheit und Ausbeute erhalten und die Bedingungen bei dieser Methode sind schwer reproduzierbar[1]). Dagegen erfolgt die elektrochemische Abscheidung (ohne Anwendung von Strom) auf geeigneten unedleren Metallen praktisch vollständig und führt zu sehr reinen Präparaten, wie dies in den Fällen der Abscheidung von Polonium auf Silber[2]) und von Radium *E* auf Nickel[3]) gezeigt werden konnte.

Die erfolgreiche Durchführung dieser elektrochemischen Abscheidungen ist an die Innehaltung bestimmter Arbeitsbedingungen hinsichtlich Metallfläche, Volumen, Temperatur und Säuregrad der

---

[1]) I. Curie, J. Chim. physique **22**, 471. 1925. E. Rona und E. A. W. Schmidt, Z. Physik **48**, 784. 1928; Ber. Wien. Akad. (2a) **137**, 103. 1928. [2]) I. Curie, loc. cit. O. Erbacher und K. Philipp, Z. Physik **51**, 318. 1928. Z. physikal. Ch. (A) **150**, 214. 1930. [3]) O. Erbacher und K. Philipp, loc. cit.

Lösung gebunden, die rein empirisch festgestellt worden sind. Wir führen die elektrochemische Abscheidung von Polonium auf Silber und von Radium *E* auf Nickel immer unter folgenden gleichbleibenden Bedingungen aus: Das Radioelement wird in 1·5 cm³ 0·1 norm. Salzsäure gelöst, dann wird in die Lösung das gereinigte Metallblech von 8×8 mm Grösse und 0·05 mm Dicke getaucht und darin eine gewisse Zeit gedreht. Nach Herausnahme aus der Lösung wird das Blech mit Wasser gewaschen. Die Abscheidung des Poloniums auf Silber kann sowohl in der Hitze als auch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden; die vollständige Abscheidung von Radium *E* auf Nickel erfolgt dagegen nur aus heisser Lösung.

Es war nun wissenswert, in welcher Weise die einzelnen genannten Arbeitsbedingungen bei der elektrochemischen Abscheidung auf den verschiedenen Metallen wirksam sind. Bereits früher konnte gezeigt werden[1]), dass die Oberfläche des Metalls und das Volumen der Lösung für die Geschwindigkeit der Abscheidung nach einer einfachen Gleichung der chemischen Kinetik massgebend sind. Die Rolle des Säuregrades und der Temperatur der Lösung bei diesen elektrochemischen Abscheidungen ist dagegen meines Wissens noch nicht untersucht worden. Beide Faktoren können den Lösungsdruck des Metalls in der Lösung beeinflussen. Damit wäre auch ein Einfluss auf das Potential der Systeme Metall | Lösung gegeben, dessen Wert gegenüber dem Abscheidungspotential des gelösten Radioelementes für die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung massgebend ist. Eine Bestimmung der Potentiale verschiedener hier interessierender Metalle gegen 0·1 norm. Salzsäure unter den Bedingungen der genannten elektrochemischen Verfahren und der Vergleich dieser Potentiale mit den Abscheidungspotentialen der gelösten Radioelemente musste also auch den Einfluss des Säuregrades und der Temperatur der Lösung bei diesen Verfahren klären.

Potentiale Metall | Lösung bei den elektrochemischen Verfahren.

Für die Potentialdifferenz Metall | Lösung gilt die NERNSTsche Beziehung $E = \frac{RT}{n} \cdot \ln \frac{C}{c}$, worin *R* die Gaskonstante, *T* die absolute Temperatur, *n* die Wertigkeit des Ions, *C* der Lösungsdruck des Metalls und *c* die Ionenkonzentration des Metalls in der Lösung ist. Nun wird in den vorliegenden Fällen ein Metall in eine Lösung ge-

[1]) O. ERBACHER und K. PHILIPP, loc. cit.

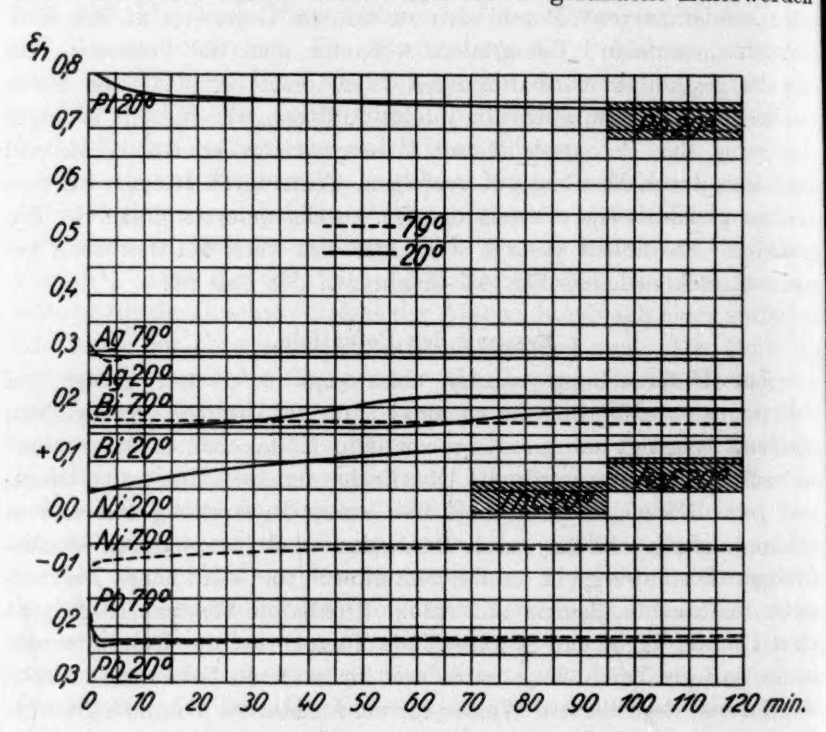
taucht, in der ursprünglich keine Ionen des Metalls enthalten sind, allmählich aber durch mehr oder minder starke Auflösung des Metalls in steigendem Masse gebildet werden. Wegen der Abhängigkeit des Potentials Metall | Lösung von der Ionenkonzentration wird sich also das Potential entsprechend der Zunahme der Ionenkonzentration in der Lösung ändern. Wir haben es hier mit sogenannten „anomalen" oder „undefinierten" Potentialen zu tun, im Gegensatz zu den konstanten „normalen" Potentialen, worunter man die Potentiale der Metalle gegenüber Normallösungen ihrer Ionen versteht. Die durch wachsende Ionenkonzentration infolge Auflösung des Metalls bedingte Änderung des Potentials Metall | Lösung erfolgt kontinuierlich und lässt sich durch Messung gut verfolgen, wenn durch Rühren für eine rasche, gleichmässige Verteilung der jeweils gelösten Ionen in der gesamten Flüssigkeit gesorgt wird, wie dies auch bei den oben genannten elektrochemischen Abscheidungen der Fall ist.

Messung der Potentiale.

Zur Untersuchung wurden durchwegs 8×8 mm grosse und 0·05 mm dicke Metallbleche verwendet, die an Drähten von gleichem Material befestigt waren. Kurz vor dem Eintauchen in die 1·5 cm³ 0·1 norm. Salzsäure wurde die Oberfläche der Metallbleche gereinigt, und zwar Nickel, Wismut und Blei durch Behandlung mit feinem Schmirgelpapier, Silber durch schwaches und Platin durch starkes Glühen. Die Lösung, in die das Metallblech und ein kleines Thermometer eintauchte, wurde auf einem drehbaren Wasserbad gedreht (drei Umdrehungen pro Minute). Die Temperatur der Lösung wurde immer auf 20° bzw. 79° gehalten und im letzteren Falle durch Nachtropfen von destilliertem Wasser für ein konstantes Volumen gesorgt. In gewissen Zeitabständen wurde durch einen Stromschlüssel mit gesättigter Kaliumchloridlösung die Verbindung mit einer gesättigten Kalomelelektrode (20°) hergestellt und dann durch Kompensationsschaltung das Potential bestimmt. Die bei den untersuchten Systemen Metall | 0·1 norm. Salzsäure von 20° bzw. 79° gefundenen relativen Potentiale E_h (bezogen auf die 1 norm. Wasserstoffelektrode bei 20°) und die zugehörigen Zeiten nach dem Eintauchen des Metalls in die Säure sind in umstehender Figur angegeben.

Man sieht, dass die in 0·1 norm. Salzsäure sehr schwer löslichen Metalle Silber und Wismut ein konstantes, bei 20° und 79° praktisch gleiches Potential zeigen. Ein früher oder später eintretendes will-

kürliches Edlerwerden des Potentials im Falle des Wismuts bei 20° (vgl. die beiden ausgezogenen Kurven) rührt von der Auflösung grösserer Wismutmengen her, die in Salzsäure unter Mitwirkung von Sauerstoff aus der Luft erfolgt. Bei 79° tritt diese Erscheinung nicht auf wegen Ausschliessung der Luft durch die erhöhte Temperatur. Das im Falle des Nickels bei 20° und bei 79° gefundene Edlerwerden



Potentiale verschiedener Metalle in 0·1 norm. Salzsäure bei 20° bzw. 79°.

des Potentials wird durch die Zunahme der gelösten Ionen infolge der beträchtlichen Löslichkeit des Nickels in Salzsäure bewirkt. Der erhöhte Lösungsdruck[1]) in heisser Salzsäure hat ausserdem zur Folge, dass die Potentiale bei 79° bedeutend unedler sind als bei 20°.

[1]) Es handelt sich hier beim Nickel um sogenannte Luftpotentiale, die — besonders bei gewöhnlicher Temperatur — positiver sind als die Gleichgewichtspotentiale. Vgl. FOERSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1923, S. 229.

Abscheidungspotentiale der gelösten Radioelemente.

Nachdem nunmehr die bei den genannten elektrochemischen Verfahren in Frage kommenden Potentiale Metall | Lösung bekannt sind, ist zu einer Betrachtung der elektrochemischen Verhältnisse noch die Kenntnis der Zersetzungsspannungen der gelösten Radioelemente notwendig. Denn die elektrochemische Abscheidung ist dadurch bedingt, dass das Potential des Systems Metall | Lösung unedler ist als das Abscheidungspotential des gelösten Metalls. Nach der oben erwähnten Gleichung von Nernst ändert sich die Potentialdifferenz Metall | Lösung bei 20° um $\frac{0{\cdot}058}{n}$ Volt und bei 79° um $\frac{0{,}0698}{n}$ Volt, wenn die Konzentration der n-wertigen Ionen des Metalls sich um eine Zehnerpotenz ändert. Dasselbe gilt auch für die Zersetzungsspannungen. Jedoch kann hier nur auf die Abscheidungspotentiale der Radioelemente bei gewöhnlicher Temperatur eingegangen werden, da zur Berechnung der Werte für 79° die Kenntnis der noch unbekannten Normalpotentiale von Polonium und von Wismut bei 79° notwendig wäre.

Befinden sich in 1·5 cm³ Lösung 0·01 bis 10 mg Strahlenäquivalent Polonium, so ist die Lösung an Polonium etwa 10^{-8} bis 10^{-5} norm. Die Bestimmung des Potentials von Polonium gegen die Normallösung seiner zweiwertigen Ionen ist wegen zu geringer Substanzmengen nicht durchführbar. Man ist jedoch auf einem anderen Wege zu einem Wert des Normalpotentials von Polonium bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend $E_h = +0{\cdot}90$ Volt gelangt[1]). Den oben angegebenen Poloniumkonzentrationen 10^{-8} bis 10^{-5} norm. entsprechen demnach die Potentiale $E_h = +0{\cdot}67$ bis 0·75 Volt.

Sind in 1·5 cm³ 0·02 bis 20 mg Strahlenäquivalent Radium E gelöst, so ist die Lösung an Wismut etwa 10^{-9} bis 10^{-6} norm. Das Potential von Wismut gegen die Normallösung seiner dreiwertigen

[1]) Durch Aufnahme von Zersetzungsspannungskurven zweiter Art fanden für die Konzentration 10^{-9} norm. G. v. Hevesy und F. Paneth (Ber. Wien. Akad. (2a) 123, 1619. 1914) +0·35 Volt gegen die 1 norm. Kalomelelektrode oder $E_h = +0{\cdot}64$ Volt und S. Schneidt (Ber. Wien. Akad. (2a) 138, 755. 1929) etwa +0·32 Volt gegen die $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode oder $E_h = +0{\cdot}66$ Volt, für die Konzentration 10^{-8} norm. F. Joliot (C. r. 184, 1325. 1927; 189, 986. 1929) +0·37 Volt gegen die 1 norm. Kalomelelektrode oder $E_h = +0{\cdot}66$ Volt. Daraus ergeben sich für das Normalpotential des Poloniums die E_h-Werte $(+0{\cdot}64 + 9 \cdot 0{\cdot}029 =) +0{\cdot}90$ Volt bzw. $(+0{\cdot}66 + 9 \cdot 0{\cdot}029 =) +0{\cdot}92$ Volt bzw. $(+0{\cdot}37 + 8 \cdot 0{\cdot}029 =) +0{\cdot}89$ Volt und als Mittelwert $E_h = +0{\cdot}90$ Volt.

Ionen beträgt bei 18° $E_h = +0{\cdot}226$ Volt[1]). Den Wismutkonzentrationen 10^{-9} bis 10^{-6} norm. entsprechen also die Potentiale $(+0{\cdot}226 - 9 \cdot 0{\cdot}0193)$ Volt bis $(+0{\cdot}226 - 6 \cdot 0{\cdot}0193)$ Volt, also $E_h = +0{\cdot}05$ Volt[2]) bis $+0{\cdot}11$ Volt. Bei 0·02 bis 20 mg Strahlenäquivalent Thorium *C* in 1·5 cm³ sind die Lösungen an Wismut 10^{-11} bis 10^{-8} norm. und die entsprechenden Potentiale $E_h = +0{\cdot}01$ bis $+0{\cdot}07$ Volt. Die für die Abscheidung der radioaktiven Isotope des Wismuts praktisch in Frage kommende Potentialspanne liegt also zwischen $E_h = +0{\cdot}01$ bis $+0{\cdot}11$ Volt.

Diskussion.

Durch die Kenntnis der Potentiale Metall | Lösung bei 20° und 79° und der Abscheidungspotentiale der gelösten Radioelemente bei 20° ist jetzt die Möglichkeit einer Betrachtung der elektrochemischen Verhältnisse bei den bekannten elektrochemischen Verfahren der Radiochemie gegeben. Zum Vergleich sind in der Figur mit den Potentialen Metall | Lösung auch die Abscheidungspotentiale der in Frage kommenden Radioelemente Polonium und Radium *E* bzw. Thorium *C* bei 20° eingetragen, und zwar jeweils das ganze Potentialgebiet für die praktisch vorkommenden Mengen. Im Falle des Poloniums liegt das ganze Potentialgebiet sehr viel höher als die Potentialkurve des Silbers in 0·1 norm. Salzsäure von 20°. Nun erfolgt die Abscheidung von Polonium auf Silber aus schwach salzsaurer Lösung in der Hitze in gleicher Weise wie bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Tatsache beweist, dass das ganze Potentialgebiet des Poloniums bei 79° ebenfalls höher liegen muss als die Potentialkurve des Silbers bei 79°, die zugleich mit der von 20° praktisch identisch ist. Die Potentialgebiete der radioaktiven Wismutisotope bei 20° dagegen befinden sich nur zum kleineren Teil und nur die erste Zeit über der Kurve des Nickels bei 20°. Dies ist auch der Grund, warum die elektrochemische Abscheidung des Thorium *C* und Radium *E* auf Nickel aus schwach saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur mangelhaft erfolgt. In der Hitze dagegen tritt immer vollständige Abscheidung ein, was nur dadurch ermöglicht sein kann, dass bei dieser hohen Temperatur das ganze Potentialgebiet der Wismutisotope sich über der Potentialkurve des Nickels bei 79° befindet, die ja bedeutend niedriger liegt

---

[1]) Jellinek und Kühn, Z. physikal. Ch. **105**, 353. 1923. [2]) G. v. Hevesy (Physikal. Z. **15**, 801. 1914) fand für die Radium-*E*-Konzentration 10^{-9} norm. auch experimentell durch Aufnahme der Zersetzungsspannungskurve zweiter Art $-0{\cdot}24$ Volt gegen die 1 norm. Kalomelelektrode oder $E_h = +0{\cdot}05$ Volt.

als die Kurve von Nickel bei 20°. Durch die erhöhte Temperatur der Lösung wird gleichzeitig die gelöste Luft ausgetrieben und so die Möglichkeit einer Rücklösung der abgeschiedenen Wismutisotope ausgeschlossen. Denn bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird Wismut in Salzsäure leicht gelöst, wie auch aus den Potentialänderungen in den Wismutkurven bei 20° ersichtlich ist.

Zusammenfassung.

Es werden die undefinierten Potentiale einiger Metalle gegen 0·1 norm. Salzsäure bei 20° und 79° bestimmt. Die Bedingungen sind dabei entsprechend wie bei den elektrochemischen Abscheidungen von Polonium auf Silber und von Radium *E* auf Nickel. Die gefundenen Potentiale Metall | Lösung werden mit den Abscheidungspotentialen der gelösten Radioelemente bei 20° verglichen. Dadurch wird ein Einblick in die elektrochemischen Verhältnisse bei den genannten elektrochemischen Verfahren der Radiochemie gewonnen. Unter anderem wird gezeigt, dass das Versagen der elektrochemischen Abscheidung der radioaktiven Isotope des Wismuts (Radium *E* und Thorium *C*) auf Nickel bei 20° durch die dabei bestehenden Potentialverhältnisse begründet ist.

Ein neuartiges elektrochemisches Verfahren der Radiochemie.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text).

(Eingegangen am 31. 7. 31)

Es wird ein einfaches Verfahren mitgeteilt, das die elektrochemische Abscheidung von Polonium und der radioaktiven Isotope des Wismuts (Radium E und Thorium C) auf wasserstoffbeladenem Platin gestattet. Es werden die Vorteile dieser Abscheidungen auf einem Edelmetall besprochen.

Die ausgezeichnete Brauchbarkeit der elektrochemischen Abscheidung auf unedlen Metallen für präparative Arbeiten der Radiochemie (vgl. voranstehende Arbeit) hat leider Nachteile, die in der Reaktionsfähigkeit dieser unedlen Trägermetalle gelegen sind. So z. B. gehen bei Abscheidungen von Polonium auf Silber oder Radium E auf Nickel aus einer Radium D-Lösung immer geringe Mengen von Silber und besonders von Nickel in Lösung, welcher Umstand von Zeit zu Zeit eine Reinigung des Radiums D durch anodische Abscheidung als Dioxyd bedingt. Weiterhin bleiben die Metalloberflächen nicht blank, sondern es bilden sich, begünstigt durch eine Strahlenwirkung der niedergeschlagenen Radioelemente, verschiedene Verbindungen, welche die Oberfläche verändern. Diese Veränderung der Metalloberfläche stört oft bei der Verwendung der Präparate zu physikalischen Untersuchungen und führt im Falle des Silbers bei starken Präparaten bereits während der Abscheidung zur Oxydation der gesamten Metalloberfläche, wodurch eine stärkere Konzentrierung des Poloniums auf kleiner Trägerfläche unmöglich gemacht wird. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass die niedergeschlagenen Radioelemente nur durch Auflösen der Trägermetalle selbst wieder in Lösung gebracht werden können. Es gelingt zwar, das Silber in einfacher Weise weitgehend durch Fällung mit Salzsäure wieder aus der *Po*-Lösung zu entfernen[1]), nicht aber das Nickel aus der Lösung eines radioaktiven Isotops von Wismut.

---

[1]) I. Curie, J. Chim. physique **22**, 471. 1925.

Um nun unter Beibehaltung der bewährten Methode der elektrochemischen Abscheidung auf unedleren Metallen die in der Reaktionsfähigkeit dieser Metalle begründeten Nachteile zu beheben, wurde nach einem Weg gesucht, das Potential Metall / Lösung eines edlen Metalls unedler als das Abscheidungspotential des gelösten unedleren Radioelements zu machen und dadurch ohne Elektrolyse die Abscheidung der Ionen des Radioelements am Edelmetall zu erzwingen. Die elektrochemische Abscheidung der genannten Radioelemente auf einem Edelmetall hat sich nun in einfacher Weise durchführbar erwiesen bei Verwendung des mit Wasserstoff beladenen Platins.

Potential des Systems Wasserstoff—Platin / 0·1 norm. Salzsäure.

Bekanntlich ist das Potential Metall/Lösung durch die Gleichung $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ gegeben (vgl. voranstehende Arbeit). Dies gilt auch für den Fall von sogenannten Wasserstoffelektroden, wo mit Wasserstoff beladenes Platin den metallischen Wasserstoff vertritt und eine Säure die Lösung mit Wasserstoffionen darstellt. Der Lösungsdruck C hängt dabei vom Partialdruck des Wasserstoffgases in der Lösung ab. Beträgt letzterer 1 Atm. und ist die Konzentration der aktiven H-Ionen in der Lösung normal (wie im Falle 2 norm. Schwefelsäure), so liegt die „normale Wasserstoffelektrode“ vor, die als Bezugselektrode dient und deren Potential dabei gleich Null gesetzt wird. Wird nun ein Halbelement gebildet, in dem gegenüber der Normalwasserstoffelektrode nur die H-Ionenkonzentration der Lösung verändert ist, so ist die Potentialdifferenz dieses Halbelements gegenüber der Normalelektrode nur durch die Verschiedenheit der Ionenkonzentrationen in der Lösung bedingt und man erhält dafür $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}$, wo c_1 die H-Ionenkonzentration der Normalelektrode (gleich 1) und c_2 die der zweiten Lösung ist. Wird als zweite Lösung, wie gewöhnlich, bei den eben erwähnten elektrochemischen Abscheidungen 0·1 norm. Salzsäure benutzt, deren Konzentration an aktiven H-Ionen gleich 0·1 multipliziert mit dem Aktivitätskoeffizienten 0·796 ist[1]), so erhält man nach obiger Gleichung als Potentialdifferenz gegenüber der normalen Wasserstoffelektrode bei 20°

$$E = \frac{0{\cdot}0000861}{0{\cdot}4343} \cdot 293 \log \frac{1}{0{\cdot}0796} = 0{\cdot}064 \text{ Volt.}$$

[1]) Randall und Young, J. Am. chem. Soc. 50, 989. 1928.

Da nun das Einzelpotential der Normalwasserstoffelektrode gleich Null gesetzt wird, ergibt sich als Einzelpotential des Platins gegenüber der mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck gesättigten 0·1 norm. Salzsäure entsprechend der geringeren H-Ionenkonzentration $E_h = -0{\cdot}06$ Volt. Wie aus der Figur der voranstehenden Arbeit ersichtlich, besitzt auch Nickel in 0·1 norm. Salzsäure bei 79° nach anfänglich etwas unedleren Werten das Potential $E_h = -0{\cdot}06$ Volt. Weiterhin ist bereits bekannt, dass die für die radioaktiven Isotope des Wismuts in Frage kommenden Abscheidungspotentiale bei 20° beträchtlich positiver als das genannte Potential sind. Somit war in Hinsicht auf die Potentialverhältnisse ein Ersatz des Systems Nickel/0·1 norm. Salzsäure bei 79° durch das System Wasserstoff—Platin / 0·1 norm. Salzsäure bei 20° für die elektrochemische Abscheidung des Radium E bzw. Thorium C und natürlich auch des noch edleren Poloniums gegeben. Die praktische Durchführung dieses Ersatzes würde dann im Endergebnis zu einer elektrochemischen Abscheidung der genannten Radioelemente auf dem Edelmetall Platin führen und dadurch, unter Beibehaltung der Vorzüge, die Vermeidung der eingangs erwähnten Nachteile der elektrochemischen Abscheidung auf unedleren Metallen ermöglichen.

Für die praktische Durchführung eines solchen Verfahrens war die Berücksichtigung gewisser Umstände notwendig, die durch die Kostbarkeit der Präparate und den Wunsch nach möglichster Einfachheit der Methode bedingt sind. Die Sättigung der Lösung und damit des Platins mit Wasserstoffgas erfolgt bei den Wasserstoffelektroden entweder durch dauerndes Hindurchleiten des Gases oder durch Einbringen einer „stehenden“ Gasblase in einem geschlossenen Raum. Bei Verwendung beider Methoden würden aber mehr oder minder grosse Verluste an Lösung unvermeidlich sein. Um nun eine Gefährdung der Lösung und damit des radioaktiven Präparates völlig auszuschliessen, wurde die Sättigung der Lösung mit Wasserstoffgas in der Weise ausgeführt, dass das Gläschen mit der Lösung in einen geschlossenen Raum gestellt wird, durch den dauernd Wasserstoffgas hindurchstreicht. Eine zweite Frage war die Vorbehandlung des Platins, um es in einen als Wasserstoffelektrode brauchbaren Zustand zu bringen. Zu diesem Zweck wird bei den gebräuchlichen Wasserstoffelektroden das Platin nach vorausgehender Reinigung als Kathode elektrolytisch mit einem Platinüberzug versehen (platiniert) und

schliesslich noch in Schwefelsäure elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Wegen der Umständlichkeit dieser gebräuchlichen Vorbehandlung des Platins wurde die Möglichkeit einer Vereinfachung für vorliegenden Zweck untersucht, indem der Potentialverlauf von Platin verschiedener Vorbehandlung bei Wasserstoffbeladung in $^1/_{10}$ norm. Salzsäure festgestellt wurde. Hierzu wurde folgende Versuchsanordnung benutzt (siehe Fig. 1). Als Elektrode diente immer ein Platinblech 8×8 mm gross und 0·05 mm dick, das, an einer Zange befestigt, in 1·5 cm³ 0·1 norm. Salzsäure tauchte. Das Gläschen mit der Lösung befand sich in einer Glasschale mit Wasser, die auf einer drehbaren Unterlage stand. Das Halbelement war durch eine in das Sperrwasser tauchende Glashaube gegen aussen abgeschlossen. Die Haube besass

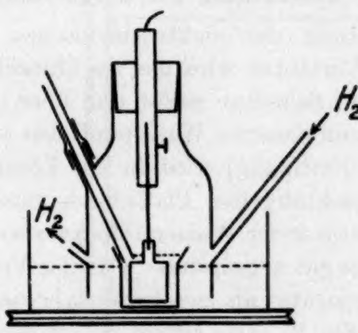


Fig. 1.

drei besondere Ansätze. Zwei davon dienten zur Zu- und Abführung des Wasserstoffstroms, durch den dritten wurde zu jeder Potentialmessung der eine Schenkel des elektrolytischen Stromschlüssels in die Lösung eingeführt und so die Verbindung mit der gesättigten Kalomelelektrode hergestellt. Die Glasschale (und damit das Gläschen mit der Lösung) wurde dauernd gedreht. Durch die Versuche über die Vorbehandlung des Platins wurde folgendes festgestellt. War ein blankes Platinblech vorher längere oder kürzere Zeit oder überhaupt nicht elektrolytisch mit Wasserstoff beladen oder war es vorher nur ausgeglüht worden, stets zeigte jedes Blech sogleich nach Eintauchen in die vorher mit Wasserstoff gesättigte Säure das oben vorausberechnete Potential $E_h = -0{\cdot}06$ Volt und behielt dieses dauernd unverändert bei. Dasselbe war der Fall, wenn die Oberfläche eines Platinbleches (eventuell nach vorausgehendem Glühen) vorher durch Behandlung mit feinstem Schmirgelpapier vergrössert worden war.

Zur vorherigen Sättigung mit Wasserstoffgas genügt ein etwa $^3/_4$ Stunden langes Darüberleiten, wie durch Verfolgung der Potentialerniedrigung bis zum Minimum $E_h = -0{\cdot}06$ Volt und durch Erreichung desselben Minimums nach Sättigung mittels direkten Einleitens des Gases in die Säure festgestellt wurde. Es hat sich ferner als gleichgültig erwiesen, ob das aus einer Wasserstoffbombe entnommene Gas durch Vorschalten von Waschflaschen vorher gereinigt wurde oder nicht. Somit waren an Hand der Potentialmessungen sehr einfache Bedingungen festgestellt, unter denen die praktische Durchführung des Ersatzes von Nickel und Silber durch Platin bei den elektrochemischen Abscheidungen der Radiochemie erfolgen konnte.

Elektrochemische Abscheidung auf wasserstoffbeladenem Platin.

Zur Durchführung der elektrochemischen Abscheidung nach diesem neuartigen Verfahren wird das als Chlorid vorliegende Radioelement in 0·1 norm. Salzsäure gelöst und über die Lösung in einem abgeschlossenen Raum dauernd Wasserstoff aus einer Bombe geleitet. Nach einiger Zeit (Sättigung) wird in die Lösung ein ausgeglühtes und dann frisch geschmirgeltes Platinblech getaucht und darin gedreht, schliesslich noch unter Wasserstoffstrom wieder aus der Lösung genommen und dann gut abgespritzt. Für das Verfahren hat sich die Benutzung einer Apparatur als zweckmässig erwiesen, wie sie in Fig. 2 wiedergegeben ist (Fig. 2). Das Gläschen mit der Lösung der Radioelemente (1·5 cm^3) wird in das Gläschen gestellt, das in der Mitte der Sperrwasserschale fixiert ist. Dann wird auf diese Schale eine durchbohrte Glasplatte aufgelegt und Wasserstoff durchgeleitet. Nach etwa $^3/_4$ Stunden wird die Platte abgehoben, durch Hochstellen der Schale vermittels eines Triebtischchens das in der drehbaren Zange befestigte Platinblech (8×8 bzw. 0·05 mm) in die Lösung getaucht und unter Abschluss durch die verschiebbare durchlochte Glashaube gedreht. Die Herausnahme des Bleches aus der Lösung geschieht durch Senken des Tischchens und damit der Lösung.

Die Resultate einiger auf die beschriebene Weise ausgeführter elektrochemischer Abscheidungen, sowohl von Polonium und Radium E wie auch von Thorium C, sind im folgenden wiedergegeben.

Die elektrochemische Abscheidung der beiden praktisch gewichtslosen Radioelemente Polonium und Radium E kann also in gleicher Weise wie auf Silber bzw. Nickel auch auf wasserstoffbeladenem Platin durchgeführt werden. Das Abspritzen des Platins mit destil-

Abscheidung von Polonium und Radium E auf wasserstoffbeladenem Platin.

Nr. der Abscheidung	Dauer der Abscheidung in Minuten	Menge der Radioelemente in der Ausgangslösung	Abgeschiedene Menge der Radioelemente in Prozenten
1	90	0·46 mg[1]) *Ra* E	91·3 *Ra* E
2	120	16·2 mg *Po*	92·5 *Po*
3	135	15·3 mg *Po*	98·2 *Po*
		23·1 mg *Ra* E	95·2 *Ra* E
4	270	5·8 mg *Ra* E	100 *Ra* E

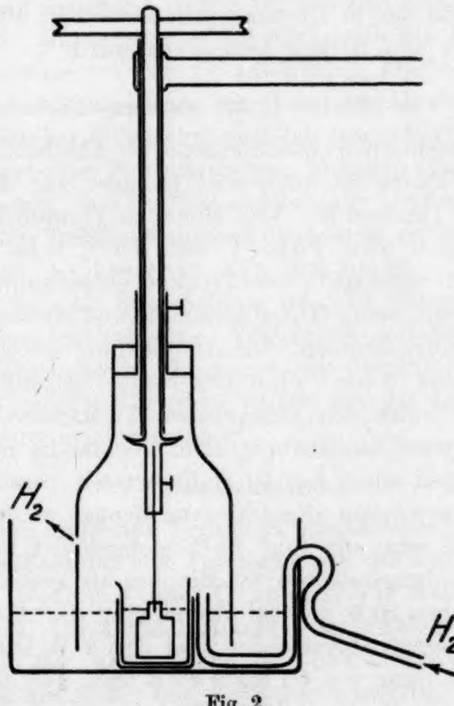


Fig. 2.

liertem Wasser, das nach der Abscheidung zur Entfernung von anhaftender Lösung erforderlich ist, bewirkt keine Rücklösung der abgeschiedenen Radioelemente.

Wie schon früher gezeigt werden konnte, geht die elektrochemische Abscheidung von *Po* und *Ra* E auf den oben genannten unedlen

[1]) Radiumäquivalent.

Metallen sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeit als auch der Vollständigkeit nach einer einfachen Gleichung der chemischen Kinetik vor sich[1]). Auf eine entsprechende Gültigkeit derselben Gleichung bei der Abscheidung auf wasserstoffbeladenem Platin darf wohl aus der bei den oben angegebenen Abscheidungen gefundenen Abhängigkeit der abgeschiedenen Menge von der Zeitdauer geschlossen werden. Erfolgt die Abscheidung der genannten Radioelemente aus einer Lösung von Radium D (*Pb*), so wird nur eine sehr kleine Menge *Ra*D auf dem Platin niedergeschlagen. Es handelt sich hier um die Adsorption von *Pb*-Ionen an einem edleren Metall, deren geringe Beträge in Abhängigkeit von der in Lösung vorhandenen *Pb*-Menge bereits im Falle des Silbers und Nickels festgestellt wurde[2]).

Abscheidung von Thorium C auf wasserstoffbeladenem Platin.

Die oben beschriebene elektrochemische Abscheidung auf wasserstoffbeladenem Platin ist auch sehr geeignet zur Abtrennung des Thoriums C von Thorium B. Von einem in Thoriumemanation aktivierten Platinblech wird *Th*B + C mit HNO_3 heiss abgelöst, etwa 1 mg Bleichlorid zugefügt[3]), zur Trockne eingedampft, zur Vertreibung der HNO_3 mit wenig HCl abgedampft und schliesslich in 1·5 cm³ 0·1 norm. HCl aufgenommen. Die Abscheidung erfolgt dann auf die schon beschriebene Weise. Zum Unterschied gegenüber Radium *E* kann Thorium C unter den angegebenen Versuchsbedingungen auch bei länger dauernder Abscheidung nicht vollständig niedergeschlagen werden, weil wegen seiner kurzen Halbwertszeit bereits während der Abscheidung immer schon abgeschiedene Mengen wieder zerfallen und dementsprechend neue aus dem *Th*B nachgebildet werden. Es hat sich eine Abscheidungszeit von 90 Minuten als zweckmässig gezeigt, wonach etwas über 50 % der bei Beendigung der Abscheidung vorhandenen *Th*C-Menge abgeschieden sind. So z. B. wurden in 90 Minuten aus einer Lösung von 6·7 mg[4]) *Th*B 55 % *Th*C und bei 0·76 mg *Th*B 53·8 % *Th*C auf einem Platinblech erhalten[5]). Da die gleichzeitig niedergeschlagene *Th*B-Menge grössenordnungsmässig nur etwa

[1]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. Physik **51**, 318. 1928. [2]) O. Erbacher und K. Philipp, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 214. 1930. [3]) Zwecks Herabsetzung der späteren Adsorption von *Th*B an wasserstoffbeladenem Platinblech. [4]) Radium-γ-Strahlenäquivalent (durch 5 mm Blei gemessen). [5]) Bei Verwendung grösserer Bleche und Steigerung der Rührgeschwindigkeit dürfte sich die Ausbeute nicht unwesentlich erhöhen.

$1^{0}/_{00}$ beträgt, kann das so gewonnene reine *Th*C auch für Versuche von mehreren Stunden Dauer verwendet werden, wobei gegenüber dem *Ra*E der Vorteil der bequemen Messung von γ-Strahlen gegeben ist.

Das beschriebene neuartige Verfahren ermöglicht also unter Beibehaltung aller Vorteile die Vermeidung der eingangs besprochenen Nachteile bei der elektrochemischen Abscheidung des *Po* und der radioaktiven Isotope des *Bi* auf unedleren Metallen. Insbesondere gelingt es jetzt auf einfache Weise, nämlich durch Ablösen der auf dem Platin niedergeschlagenen Radioelemente mit Säure, reine, von inaktiven Salzen freie Lösungen der genannten Radioelemente herzustellen. Dieser Umstand dürfte für manche Untersuchungen von Bedeutung sein. Fernerhin besteht jetzt auch die Möglichkeit einer stärkeren Konzentration von *Po* auf kleiner Fläche auf diesem einfachen elektrochemischen Wege, die ja bei der Abscheidung auf Silber wegen dessen rascher Oxydation ziemlich beschränkt ist. So konnten beispielsweise auf einer Platinfläche von 20 mm² etwa 12 mg *Po* niedergeschlagen werden. Soll die Abscheidung der Radioelemente nur auf einer bestimmten Teilfläche eines in die Lösung eintauchenden Platinstückes erfolgen, so überzieht man den übrigen Teil zweckmässig vorher mit Schellack. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass bei der Anwendung des beschriebenen Verfahrens selbstverständlich Substanzen, wie Salpetersäure, Brom usw., die das Platin für die Wasserstoffaufnahme vergiften würden, vorher aus der Lösung der Radioelemente entfernt werden müssen.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, das die elektrochemische Abscheidung von Polonium und der radioaktiven Isotope des Wismuts (Radium E und Thorium C) auf wasserstoffbeladenem Platin gestattet. Hinsichtlich Reinheit der erhaltenen Präparate und Vollständigkeit der Abscheidung den bekannten elektrochemischen Abscheidungen auf Silber bzw. Nickel gleichwertig, bietet dieses neuartige Verfahren unter anderem den grossen Vorteil, durch einfaches Ablösen mit Säure reine, von inaktiven Salzen freie Lösungen der genannten Radioelemente zu gewinnen.

Zur Theorie der Metallauflösung. III.

Von

M. Straumanis.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 8. 31.)

Es wird gezeigt, dass das anisotrope Verhalten von Metallkristallen in bezug auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit nicht auf Potentialunterschiede zurückgeführt werden kann. Die möglichen Ursachen der genannten Anisotropie werden dann besprochen.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass verschiedene Flächen eines Salzkristalls eine verschiedene Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit besitzen[1]). Deshalb wäre es durchaus denkbar, und das konnte auch bewiesen werden[2]), dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallkristallen ebenfalls richtungsabhängig sein wird. Ohne auf die Ursachen dieser Abhängigkeit des Auflösungsprozesses bei Salz- und Metallkristallen näher einzugehen, soll hier nur hervorgehoben werden, dass die Metallauflösung vorwiegend elektrochemischer Natur ist[3]). Es muss deshalb eine elektrochemische geschwindigkeitsbestimmende Grösse für die Richtungsabhängigkeit der Auflösung verantwortlich gemacht werden. Diese Grösse wird nun oft im elektrochemischen Potential der sich lösenden makroskopischen Kristallfläche erblickt[4]). Wenn man annimmt, dass das Potential eines Metallkristalls richtungsabhängig ist, so ist es (scheinbar) tatsächlich möglich, die verschiedene Geschwindigkeit der Auflösung ungleichnamiger Flächen zu erklären.

Das Gleichgewichtspotential einer künstlich angeschliffenen Metallkristallfläche sei ε_1, dasjenige einer anderen Fläche desselben Kristalls, die sich unter einem Winkel zur ersten befindet ε_2, wobei $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ist.

1) Vgl. hierzu P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, S. 634 bis 676. 1924. 2) G. Aminoff, Z. Krist. 65, 23. 1927. R. Glauner, Z. physikal. Ch. (A) 142, 67. 1929. M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) 147, 177. 1930. 3) Vgl. M. Straumanis, Z. Krist. 75, 531. 1930. 4) Z. B. wurde in manchen Vorträgen der letzten Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Juni 1931 in Berlin auf die Verschiedenheit der Potentiale als einer möglichen Ursache der Verschiedenheit der Auflösungsgeschwindigkeit ungleichnamiger Flächen hingewiesen.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Lokalströme gelangt man für beide Flächen zu den Geschwindigkeiten

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta t} = k \cdot n \cdot \frac{\varepsilon'_1 - \eta}{r} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta v_2}{\Delta t} = k \cdot n \cdot \frac{\varepsilon'_2 - \eta}{r},$$

worin ε' das Auflösungspotential[1]), η die Wasserstoffüberspannung, r der Widerstand, n die Zahl der Lokalelemente pro Quadratzentimeter der reagierenden Oberfläche und k eine Konstante bedeuten. Die Geschwindigkeit der ersten Fläche ist dann grösser als die der zweiten ($\varepsilon'_1 > \varepsilon'_2$), wenn η, n und r in beiden Fällen gleichgross sind. Trotzdem ist aber eine solche Auffassung nicht möglich. Das soll in vorliegendem Aufsatz gezeigt werden.

Angenommen, wir hätten einen Metallwürfel, dessen zwei senkrecht zueinander stehenden Flächen verschiedene Gleichgewichts-

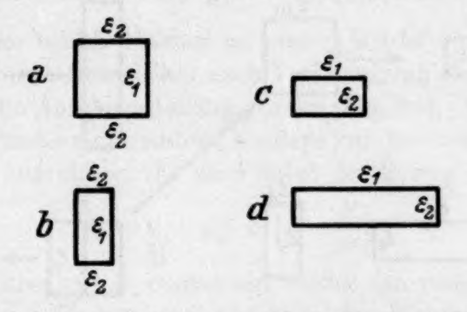


Fig. 1. a: der anisotrope Würfel. b: nach Auflösung eines Grammatoms. c: b um 90° gedreht. d: nach Abscheidung eines Grammatoms.

potentiale ε_1 und ε_2, wobei $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ ist, besitzen (siehe Fig. 1). Ohne zunächst auf den Aufbau des Würfels einzugehen, könnte man dann folgenden Kreisprozess durchführen. Wir tauchen den Würfel in eine vollständig neutrale und sauerstofffreie Lösung seines Salzes und lassen elektrochemisch 1 Grammatom des Metalls sehr langsam, so dass man sich immer ausserordentlich nahe dem Gleichgewicht befindet, von der Seite des höheren Potentials ε_1 in Lösung gehen. Man gewinnt bei n-wertigen Ionen die Arbeit:

$$A_1 = \varepsilon_1 \cdot n \cdot F.$$

Weiter scheiden wir aus derselben Lösung in derselben Weise ein Grammatom des Metalls auf den Würfel nieder, jetzt aber auf die

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) 147, 167. 1930. (A) 148, 351. 1930.

Fläche mit niedrigerem Potential. Man braucht dazu die Arbeit:

$$A_2 = -\varepsilon_2 \cdot n \cdot F,$$

vorausgesetzt, dass sich das Potential der Fläche während der Abscheidung nicht ändert. Damit ist aber der Kreisprozess zu Ende geführt, denn das Gewicht des Metallblocks ist wieder das frühere, wir haben aber dabei die Arbeit

$$A_1 + A_2 = A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot n \cdot F$$

bei konstanter Temperatur gewonnen. Dieser Kreisprozess kann nicht unendlich viele Male wiederholt werden, denn, wie aus der Zeichnung leicht ersichtlich, erfolgt bei der Durchführung des Prozesses eine Formänderung des Blockes, indem seine Dicke in Richtung des höheren Potentials abnimmt, in Richtung des niedrigeren aber zunimmt.

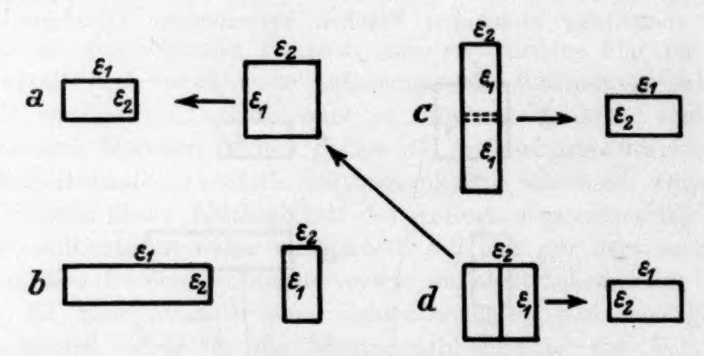


Fig. 2. Durchführung des Kreisprozesses.

Man wird deshalb zuletzt aus einem Würfel ein dünnes Blech erhalten und die Durchführung des Kreisprozesses wird dann schon aus anderen Gründen unmöglich werden.

Man kann aber den Prozess so führen, dass es möglich wird, ihn unbegrenzt zu wiederholen. Dazu benötigt man zweier Metallelektroden von je einer Form, die in der Fig. 2a von oben gesehen dargestellt sind. Die Elektrode links enthält 1 Grammatom, diejenige rechts 2 Grammatome des betreffenden Metalls. Die Elektroden besitzen dabei dieselben anisotropen elektrochemischen Eigenschaften, wie der oben beschriebene Würfel und tauchen unter Sauerstoffabschluss in eine neutrale Lösung ihrer Ionen. Schliesst man den Stromkreis, so kann man 1 Grammatom des Metalls von rechts nach links überführen (von höherem Potential zu niedrigerem) und gewinnt dabei die Arbeit:

$$A_1 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot n \cdot F.$$

Die Elektroden haben dabei ihre Form geändert (Fig. 2b). Um ein zu langes Auswachsen der Elektroden in Richtung des niedrigeren Potentials zu verhindern, dreht man jetzt beide um 90° und sägt die linke mit Hilfe einer „elektrochemischen Säge“ durch (Fig. 2c). Das kann in der Weise geschehen, dass man die Elektrode, mit Ausnahme eines Streifens, der sie halbiert, abdeckt (isoliert) und dann die nicht abgedeckten Stellen solange in Lösung gehen lässt, bis sie in zwei Hälften zerfällt. Diese Auflösung erfolgt natürlich in demselben Elektrolyten und das Metall scheidet sich rechts an der Fläche des niedrigeren Potentials (ε_2) der zweiten Elektrode ab. Infolgedessen wird wieder die Arbeit

$$A_2 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot n \cdot \frac{F}{m}$$

gewonnen, wenn beim „Durchsägen“ $\frac{1}{m}$ Äquivalent in Lösung geht. Werden jetzt die beiden Hälften zu einem Würfel zusammengesetzt (Fig. 2d), so kommt man wieder nach Vertauschung der Plätze beider Elektroden in die Ausgangsstellung zurück (Fig. 2a). Weiter braucht man nicht ein ganzes Grammatom, sondern nur das nach dem „Sägen“ nachgebliebene aufzulösen. Es wird dabei der Betrag

$$A_3 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot n \cdot \left(F - \frac{F}{m}\right)$$

gewonnen, der aber mit A_2 zusammen wieder den vollen Wert liefert. Gestaltet man das Drehen und Abdecken der Elektroden möglichst reibungslos, so kann man diesen Energieaufwand gegen den in einem Kreisprozess gewonnenen

$$A = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot n \cdot F$$

vernachlässigen. Da man aber den Prozess beliebig oft wiederholen kann, so ist es auf diese Weise möglich, unbegrenzte Energiemengen bei konstanter Temperatur, ohne dass die Entropie des Systems zunimmt, zu gewinnen. Das ist aber nicht möglich und es muss die Voraussetzung, dass der Metallwürfel Flächen mit verschiedenen Potentialen besitzt, falsch sein.

Es ist nicht möglich, dass verschiedene (künstliche) *Flächen eines Metallkristalls dauernd verschiedene Gleichgewichtspotentiale* (vorausgesetzt, dass die Wertigkeit der Ionen durchweg dieselbe bleibt) *aufweisen*, und es kann deshalb *die ungleiche Auflösungsgeschwindigkeit* solcher *Flächen nicht auf die Verschiedenheit der Potentiale zurückgeführt werden.*

Wenn man zu den Metallkristallen und Kristallflächen übergeht, so gelten die eben durchgeführten Betrachtungen restlos auch hier, es lässt sich aber dagegen einwenden, dass ungleichnamige Flächen verschieden dicht mit Atomen besetzt sind und infolgedessen sich unter gleichen Umständen in verschiedener Weise elektromotorisch betätigen müssen. Würde man einen solchen Kristall mit idealen Flächen verschiedener Besetzungsdichte in die Lösung seiner Ionen tauchen, so könnte es ja sein, dass die Flächen Potentialunterschiede einige Zeit gegeneinander zeigen. Wir besitzen solche Metallkristalle nicht, die unvollkommenen Flächen aber werden einem Gleichgewicht zustreben, indem die Teilflächen mit höherem Potential sich lösen, auf denen mit niedrigerem werden sich dagegen Metallionen abscheiden. Das Gitter der Unterlage wird im letzten Fall direkt fortgesetzt[1]). Es ist aber bekannt, dass sich künstlich hergestellte Flächen (und mit solchen hat man ja meistens bei Metallkristallen zu tun) nur in den seltenen Fällen zu sich selbst parallel abgebaut oder aufgebaut werden, wenn eine „echte Ätzfläche"[2]), oder nach I. N. Stranski[2]) eine „wiederholbar wachsende" Fläche gerade angeschliffen wird. Liegen aber andere Flächen vor, so werden sich auf ihnen (und zwar auf allen) durch Auflösen oder Wachsen sofort diese eben genannten Flächen ausbilden. Letztere besitzen aber die Eigenschaft, immer in ein und derselben Weise durch den „wiederholbaren Schritt" ab- und aufgebaut zu werden. Die Energie dieses Schrittes ist aber in beiden Fällen dieselbe[3]). Infolgedessen werden alle Flächen eines Metallkristalls nach einiger Zeit, nach Erreichung des dynamischen Gleichgewichts, ein und dasselbe Potential, dem wiederholbaren Schritt entsprechend, annehmen.

Es müssen deshalb alle Versuche, dauernd verschiedene Gleichgewichtspotentiale auf verschiedenen Flächen von Metallkristallen nachzuweisen, zu negativen Resultaten führen.

In der Literatur findet man aber Arbeiten, in denen von positiven Ergebnissen solcher Versuche die Rede ist. Nach Meinung des Ver-

---

[1]) Über die Fortsetzung des Gitters der Kathode im galvanischen Niederschlag siehe Blum und Rawdon, Trans. Am. electrochem. Soc. **44, 305.** 1923; G. Tammann und M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **175,** 131. 1928. Anmerkung während der Korrektur: auch K. Kreuchen, Z. physikal. Ch. (A) **155,** 181. 1931.

[2]) M. Straumanis, Z. Krist. **75,** 447. 1930. I. N. Stranski, Z. Krist. **78,** 374. 1931; Naturwiss. **1931,** 689.

[3]) W. Kossel, Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum, aus Leipziger Vorträge **1928:** Quantentheorie und Chemie.

fassers liegen in diesen Fällen **keine Gleichgewichts-, sondern Auflösungspotentiale** infolge der Anwesenheit von Wasserstoffionen und Sauerstoff vor. Eigene Messungen beim Zink zeigten ja, dass es schwer fällt, die Wirkung des Sauerstoffs vollständig auszuschalten[1]). So konnten erst nach 4stündiger Wasserstoffeinleitung die künstlich hergestellten Flächen eines Zinkeinkristalls soweit gebracht werden, dass ihre Potentiale in neutraler $ZnSO_4$-Lösung innerhalb 0·3 Millivolt miteinander übereinstimmten. Wird die Genauigkeit weiter getrieben, so fällt es natürlich noch viel schwerer eine Übereinstimmung in engeren Grenzen zu erzielen, zumal schon die geringsten Säure- und Sauerstoffmengen stark potentialerniedrigend wirken[2]). Dieses alles erweckt den Anschein, dass ein Metallkristall in bezug auf sein elektrochemisches Potential eine geringe Anisotropie besitzt. Der Gleichgewichtszustand kann aber viel schneller erreicht werden, wenn man die hergestellten Kristallflächen vorher ätzt. Es werden dann die kalt bearbeiteten Oberflächenschichten (die schon wegen der Bearbeitung verschiedene Potentiale zeigen) abgetragen, die echten Ätzflächen kommen auf allen Ebenen zum Vorschein (während sie sich im ersten Fall erst ausbilden müssen) und das Potential der Elektrode nähert sich schnell dem des Gleichgewichts.

Die Ursachen der Anisotropie der Metallkristalle in bezug auf ihre Auflösungsgeschwindigkeit sind deshalb nicht in den Gittereigenschaften der Kristalle selbst, sondern in manchen Sekundärerscheinungen, die durch die Verunreinigungen und Unvollkommenheiten der Kristalle bedingt werden, zu suchen. Zunächst wäre es noch möglich, dass die ungleichnamigen Flächen des Kristalls verschiedene **Auflösungspotentiale** annehmen und infolgedessen auch verschiedene Geschwindigkeiten besitzen werden. Es konnte aber wenigstens beim Zink gezeigt werden[3]), dass die Abhängigkeit des Potentials von der Auflösungsgeschwindigkeit in derselben Säure derselben Konzentration auf allen Flächen des Kristalls gleich gross ist. Die Hemmungserscheinungen beim Abbau des Kristalls, als deren Folge die Potentialverminderung auftritt, wobei die Grösse der Verminderung zugleich die Irreversibilität des Vorgangs angibt (Unterspannung[4])), sind deshalb auf allen Kristallflächen dieselben. Es kann somit auch das

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 163. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 168. 1930. [3]) Z. physikal. Ch. (A) **147**, 175. 1930. [4]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 109. 1931. I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 343. 1931.

Auflösungspotential nicht als Ursache der verschiedenen Löslichkeit der Flächen angesehen werden. Aus der Formel für die Geschwindigkeit des Prozesses (siehe S. 151) bleiben aber noch drei Grössen, die Überspannung (η), der mittlere Widerstand eines Elements (r) und die Zahl der Elemente pro Quadratzentimeter (n) der sich lösenden Fläche zur Verfügung übrig. Diese Grössen können folgendermassen die Geschwindigkeit der Auflösung einer Kristallfläche beeinflussen:

Beim Wachstum und beim Erkalten der für die Auflösung bestimmten Kristalle scheiden sich die nicht Mischkristalle bildenden Beimengungen oder Phasen in ganz bestimmter gesetzmässiger Orien-

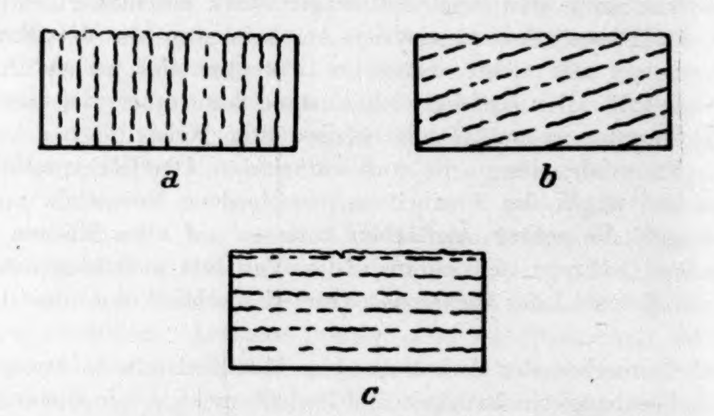


Fig. 3. Schnitte durch Kristalle mit gesetzmässig eingeordneten Schichten von Beimengungen.

tierung zum Mutterkristall aus[1]). Diese Beimengungen reissen aber noch die Metalle mit sich, die sich in kleinen Mengen im Hauptmetall befinden und dessen Auflösung beschleunigen[2]). Auch diese aktiven Beimengungen ordnen sich deshalb im Hauptkristall gesetzmässig ein. Wird jetzt solch ein Kristall, zwecks Herstellung der nötigen Flächen, in verschiedenen Richtungen geschnitten, so werden die gesetzmässig orientierten Einschlüsse eine verschiedene Lage gegen die Schnittflächen einnehmen. Daraus ergibt sich sofort eine abweichende Zahl

---

[1]) G. Kurdjumow und G. Sachs, Z. Physik **64**, 325. 1930. R. F. Mehl und C. S. Barret, Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. **353**. 1930; R. F. Mehl und O. T. Marzke, Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. **392**. 1931. [2]) M. Straumanis, Z. anorg. Ch. **180**, 1. 1929. Z. physikal. Ch. (A) **148**, 112. 1930.

von Lokalelementen (n) auf den ungleichnamigen Flächen. Aus der schematischen Fig. 3 *a*, *b* und *c* ist das deutlich zu ersehen; die gestrichelten Schichten sollen die Stellen des Kristalls darstellen, in denen sich die Einschlüsse konzentriert haben. Nimmt man zur Auflösung eine Kristallkugel, so erhält man als Auflösungskörper ein Rotationsellipsoid (Fig. 4). Aber nicht nur die Zahl der Kathoden pro Quadratzentimeter wird hier eine Rolle spielen, sondern auch deren Überspannung, die ebenfalls verschiedene Werte erreichen wird, infolge des Unterschiedes in Form und Grösse der auf ungleichnamigen Flächen herausragenden Kathoden. Desgleichen wird sich auch der innere Widerstand der Elemente mit dem Index der Fläche ändern.

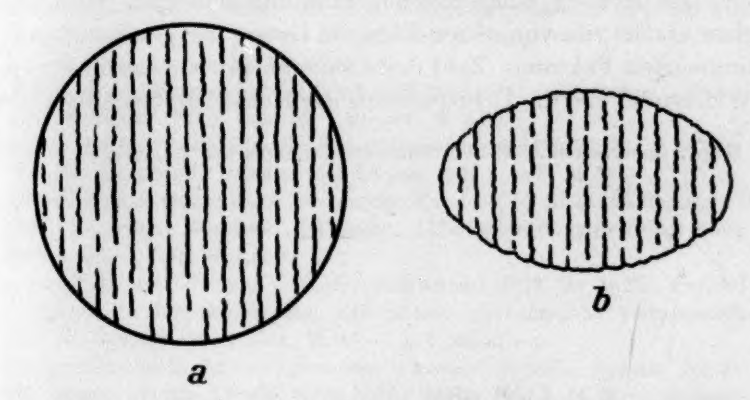


Fig. 4. Schnitte durch eine Kristallkugel (*a*) und den Auflösungskörper (*b*).

So wird er z. B. im Falle *c* (Fig. 3) seinen höchsten, im Falle *a* dagegen seinen niedrigsten Wert erreichen[1]).

Es werden noch andere Umstände, z. B. die Haftbarkeit der durch den Lösungsvorgang entblössten Lokalkathoden an der sich lösenden Fläche von Bedeutung sein. Die Haftbarkeit wird z. B. im Falle *a* (Fig. 3) ihren höchsten, im Falle *c* dagegen ihren niedrigsten Wert erreichen.

Stellt man sich auf den Standpunkt dieser Arbeit, so ist zu erwarten, dass sich Metallkristalle, dargestellt aus reinstem Material, in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit, wenn keine anderen Komplikationen hinzutreten, annähernd isotrop verhalten werden.

---

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 182. 1930.

Zusammenfassung.

Es konnte auf thermodynamischem Wege und auch vom Standpunkt der Theorie des Kristallwachstums aus gezeigt werden, dass verschiedene Flächen eines Metallkristalls dieselben elektrochemischen Gleichgewichtspotentiale besitzen müssen, falls die Wertigkeit der Ionen sich nicht ändert.

Infolgedessen können dauernde Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächen eines Kristalls nicht auf Potentialunterschiede zurückgeführt werden.

Die Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit solcher Flächen werden durch die verschiedene Lage der im Kristall immer vorhandenen, gesetzmässig eingeordneten Einschlussschichten gegen diese Flächen erklärt, da von dieser Lage die Grösse der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren (Zahl der Elemente pro Quadratzentimeter, ihr Widerstand und die Überspannung der Kathoden) beeinflusst wird.

Riga, Anorg.-chem. Laboratorium der Lettländischen Universität.

Eingegangene Bücher.

Allisop, G. und Smith, P. B., The pressures produced on blowing electric fuse links: The effect of the surrounding atmosphere. Safety in Mines Research board paper, Nr. 67. 19 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d net.

Van Arkel und de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. 320 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1931.) Geh. M. 15.—, geb. M. 17.—.

Brauns, Reinh., Flüssige Kristalle und Lebewesen. 111 Seiten. (E. Schweizerbart-sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1931.) Geh. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Burgess, M. J. und Wheeler, R. V., The ignition of firedamp by the heat of impact of coal cutter picks against rocks. Safety in Mines Research board paper, Nr. 70. 21 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 9 d net.

Davison, A. W. und van Klooster, H. S., Laboratory manual of physical Chemistry (Second Edition). 237 Seiten. (John Wiley & Sons, New York und Chapman & Hall, Ltd., London 1931.) 12/6 net.

Dingler, Hugo, Philosophie der Logik und Arithmetik. 198 Seiten. (Ernst Reinhard, München 1931.) Geh. M. 7.50, geb. M. 9.80.

Doelter und Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 22. S. 961 bis 1174. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 12.—.

v. Euler, H. und Ölander, A., Homogene Katalyse. I. Nicht-enzymatische Katalysen. Sammlung Göschen. 108 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1931.) Geb. M. 1.80.

Ewald, P. P. und Hermann, C., Strukturbericht 1913 bis 1928. Erg.-Bd. zur Zeitschrift für Kristallographie. 818 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 45.—, geb. M. 47.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 8: Jod. 244 Seiten. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) M. 37.—, Subskr.-Preis M. 28.50.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 45: Germanium. 62 Seiten. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) M. 13.—, Subskr.-Preis M. 10.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 59: Eisen. Teil B, Lieferung 4. S. 657 bis 872. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) M. 35.—, Subskr.-Preis M. 28.—.

Godbert, A. L., A Routine Test of the Inflammability of Mine Dusts. Safety in Mines Research board paper, Nr. 68. 9 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d net.

Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, 3. Abt., 2. Teil A, Lieferung 1: Eisenatom und Eisenmetall. Die Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems. 2. Teil: Eisen und seine Verbindungen. 336 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1931.) Geh. M. 40.—.

Holmyard, E. J., Makers of Chemistry. 314 Seiten. (Clarendon Press, Oxford 1931.) 1/6 net.

Jaffé, George, Zwei Dialoge über Raum und Zeit. 104 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Kart. M. 5.20.

Jellinek, Karl, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. IV, Lieferung 10, 1. und 2. Aufl. 288 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1931.) Geh. M. 26.—.

Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg.-Bd. 2, 2. Teil. (Julius Springer, Berlin 1931.) Geb. M. 169.—.

Leslie, R. T. und Schicktanz, S. T., Separation of normal Octane from Petroleum by Destillation and Cristallization. Vol. 6. Research Paper Nr. 282. S. 377 bis 386. (Department of Commerce, Washington 1931.) 10 Cents.

Van Liempt, J. A. M., De Afscheiding van Wolfraam uit gasvormige Verbindingen en hare Toepassing. 117 Seiten. (J. Muusses, Purmerend 1931.) f. 4.—.

Liesegang, R. E., Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl., Lieferung 7. S. 481 bis 560. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 5.—.

Liesegang, R. E., Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl., Lieferung 8. S. 561 bis 640. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.)

Lyon, Darwin O., Das periodische System in neuer Anordnung. 2. Aufl. Mit 4 Tafeln, 3 Spiralen und 23 Kurven. 40 Seiten. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931.) Geh. M. 8.—, S 12.—, geb. M. 10.—, S 15.—.

Muraviov, V. P., Mosaic Diseases of the sugar beet. 280 Seiten. (Union Sugar Concern, 1930.) Rub. 3.50.

Myrbäck, Karl, Homogene Katalyse. II. Enzymatische Katalysen. Sammlung Göschen. 130 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1931.) Geb. M. 1.80.

Pirani, M., Graphische Darstellung in Wissenschaft und Technik. Sammlung Göschen. 149 Seiten. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1931.) Geb. M. 1.80.

Remy, Heinrich, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I. 718 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 20.—, geb. M. 23.—.

Riesenfeld, E. H., Svante Arrhenius. („Grosse Männer“, herausgegeben von W. Ostwald, Bd. 11.) 110 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Sowjet Zuckerrübensamen. 39 Seiten. (Ukrainisch-wissenschaftliches Forschungs-Institut für Zuckerindustrie, Kiew 1931.)

Waeser, B., Alkalien und Erdalkalien. 196 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 13.50, geb. M. 15.—.

Wissenschaftliche Mitteilungen über die Zuckerwirtschaft (russisch), Bd. XI, Heft 1/2. 214 Seiten. (Kiew 1931.)

Woker, Gertrud, Die Katalyse (die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie) in: Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches. 592 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1931.) Geh. M. 76.—, geb. M. 79.—.